Orsay

n° d'ordre : 3.134

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

SPÉCIALITÉ: PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

PAR

BERNARD MASSABIEAUX

SUJET: EXCITATION DE L'AZOTE DANS UNE DECHARGE LUMINESCENTE

SOUTENUE LE 8 JANVIER 1982 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J.L. DELCROIX, PRÉSIDENT

R. BEN AÏM

M. CAPITELLI

A. RICARD

Orsay
n° d'ordre : 3.134

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

SPÉCIALITÉ: PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

PAR

BERNARD MASSABIEAUX

SUJET: EXCITATION DE L'AZOTE DANS UNE DECHARGE LUMINESCENTE

SOUTENUE LE 8 JANVIER 1982 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J.L. DELCROIX, PRÉSIDENT
R. BEN AÏM
M. CAPITELLI
A. RICARD

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J.L. DELCROIX qui m'a accueilli au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université Paris-Sud et qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur A. RICARD qui m'a proposé cette étude et m'a conseillé tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. CAPITELLI pour la collaboration fructueuse qui s'est établie entre nos deux laboratoires et pour l'honneur qu'il m'a fait en effectuant un long voyage pour participer à ce jury de thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur R. BEN AIM pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury de cette thèse.

Toute ma gratitude revient à Mademoiselle C. GORSE qui a effectué les calculs nécessaires avec dévouement et gentillesse.

Je remercie également Monsieur A. PLAIN ainsi que les autres membres de l'équipe "Métastables atomiques et moléculaires" pour leurs conseils et leur soutien amical.

Il me reste à remercier Mesdames E. CLAUDON et M. DURAND pour le soin apporté à la présentation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I - MODELE THEORIQUE.	5
I.1 - PRINCIPE DU CALCUL.	5
I.1.1 - Modèle d'excitation vibrationnelle.	5
I.1.2 - Equation de Boltzmann pour les électrons.	11
a) Terme de chauffage électrique.	14
b) Terme de collisions élastiques.	15
c) Termes inélastiques.	15
d) Termes superélastiques.	17
e) Termes d'excitation rotationnelle.	18
I.2 - DONNEES SUR LES SECTIONS EFFICACES ET LES COEFFICIENTS DE COLLISION.	19
I.2.1 - Sections efficaces d'excitation vibrationnelle par collision électronique.	21
I.2.2 - Sections efficaces d'excitation électronique de N_2.	21
I.2.3 - Sections efficaces de dissociation par collision électronique.	23
I.2.4 - Sections efficaces d'ionisation de N_2.	25
I.2.5 - Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement.	25
I.2.6 - Sections efficaces d'excitation électronique et de transfert de quantité de mouvement pour l'atome N.	29
I.2.7 - Section efficace d'ionisation de l'atome N.	29
I.2.8 - Coefficients V.V. et V.T.	32
I.3 - QUELQUES RESULTATS THEORIQUES.	37
I.4 - LIMITES DU MODELE.	46
CHAPITRE II - MONTAGE EXPERIMENTAL ET MESURES DES PARAMETRES DU PLASMA.	49
II.1 - DESCRIPTION DE LA DECHARGE.	49
II.2 - MESURE DE LA DENSITE DES ELECTRONS DU PLASMA.	51
II.2.1 - Principe.	51
II.2.2 - Mode opératoire.	55
II.2.3 - Résultats et commentaires.	55

.../...

TABLE DES MATIERES (suite n° 1)

	Pages
II.3 - MESURE DU CHAMP ELECTRIQUE DANS LA COLONNE POSITIVE.	61
II.4 - MESURES DE LA TEMPERATURE ET DE LA VITESSE D'ECOULEMENT DU GAZ.	62
CHAPITRE III - POPULATION DES ETATS $N_2(C^3\Pi_u,v)$ ET $N_2^+(B^2\Sigma_u^+,v)$.	69
III.1 - CHOIX DES NIVEAUX EXCITES ETUDIES.	69
III.1.1 - Etat $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.	69
III.1.2 - Etats $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(W^3\Delta_u)$.	69
III.1.3 - Etat $N_2(C^3\Pi_u)$.	70
III.1.4 - Etats ioniques.	70
III.2 - MISE EN OEUVRE.	70
III.3 - UTILISATION DES SPECTRES OBTENUS.	78
III.3.1 - Principe de la mesure.	78
III.3.2 - Principe du calcul.	78
III.4 - RESULTATS.	80
III.4.1 - Population de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$.	80
a) Distribution spatiale ou évolution temporelle.	80
b) Distribution vibrationnelle.	84
III.4.2 - Population de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$.	84
a) Distribution spatiale.	84
b) Distribution vibrationnelle.	91
CHAPITRE IV - INTERPRETATION ET COMMENTAIRES.	97
IV.1 - COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE.	97
IV.2 - INFLUENCE DES PAROIS SUR LA DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE DE $N_2(X,v)$.	104
IV.2.1 - Théorie.	104
IV.2.2 - Estimation.	113
IV.3 - BILAN CINETIQUE DE $N_2(C^3\Pi_u)$.	114
IV.3.1 - Peuplement de $N_2(C)$.	115
a) Collisions électroniques sur X.	115
b) Peuplement à partir de $N_2(E^3\Sigma_g^+)$.	115
c) Peuplement à partir de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.	116
IV.3.2 - Destruction de $N_2(C)$.	118
a) Cascade radiative.	118
b) Quenching.	118
c) Diffusion.	119
d) Collisions électroniques.	119

.../...

TABLE DES MATIERES (suite n° 2)

	Pages
IV.4 - BILAN CINETIQUE DE $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$.	119
IV.4.1 - Peuplement de $N_2^+(B)$.	120
IV.4.2 - Destruction de $N_2^+(B)$.	121
CONCLUSIONS.	123

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547306_0038

INTRODUCTION

La production des espèces excitées d'azote est de grande importance en chimie des plasmas : synthèse en volume (N_x O_y) [1], nitruration (durcissement) de surfaces métalliques [2], réactions dans la haute atmosphère [3] et en physique du laser à l'exemple des mélanges N_2-CO_2 et N_2-CO [4].

Dans une décharge électrique, la production se fait par collisions électroniques. En fait, les collisions entre particules lourdes, en particulier avec l'azote vibrationnellement excité N_2 (X,v), jouent un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de l'azote.

Les transferts entre particules lourdes sont des phénomènes lents (de durée supérieure à la milliseconde) ; le temps de résidence des espèces dans le plasma est donc d'une grande importance pour la production des états d'excitation de la molécule d'azote. Nous avons réalisé une décharge longue (l = 130 cm) où l'azote est en écoulement (vitesse de 5 à 50 $m.s^{-1}$), pour étudier le rôle du temps de résidence des espèces dans la décharge. Les résultats expérimentaux sont confrontés avec un modèle théorique cinétique élaboré par M. CAPITELLI à Bari [5-12]. Ce modèle est présenté au chapitre I.

Il décrit l'évolution de la population de tous les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$. Les équations régissant ces populations sont couplées avec l'équation de Boltzmann qui admet pour solution la fonction de distribution en énergie des électrons. Cette fonction n'est pas, ici, une maxwellienne. Le couplage est dû aux collisions inélastiques et superélastiques entre électrons et molécules et à la présence d'atomes neutres.

Dans le chapitre II sont indiqués le montage expérimental et les méthodes de mesure de la densité électronique, du champ électrique et de la température du gaz.

Le chapitre III est consacré aux résultats de l'étude spectroscopique des systèmes de raies appelés "second système positif" et "premier système négatif". Nous présentons les distributions spatiales et vibrationnelles des états $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ (voir figure 0).

Une discussion de ces résultats est donnée au chapitre IV. Ceux-ci sont confrontés aux résultats trouvés à partir du modèle cinétique qui est utilisé avec les données expérimentales de notre décharge. Nous nous appuyons également, dans cette discussion, sur d'autres résultats de recherches effectuées sur l'azote, notamment sur le rôle des parois dans la désexcitation des molécules $N_2(X,v)$, les transferts entre espèces excitées de l'azote et les excitations par collisions électroniques en plusieurs étapes. En ce qui concerne l'excitation de l'ion N_2^+, nous comparons nos résultats à ceux obtenus en post-décharge dans une zone bien distincte appelée "pink afterglow".

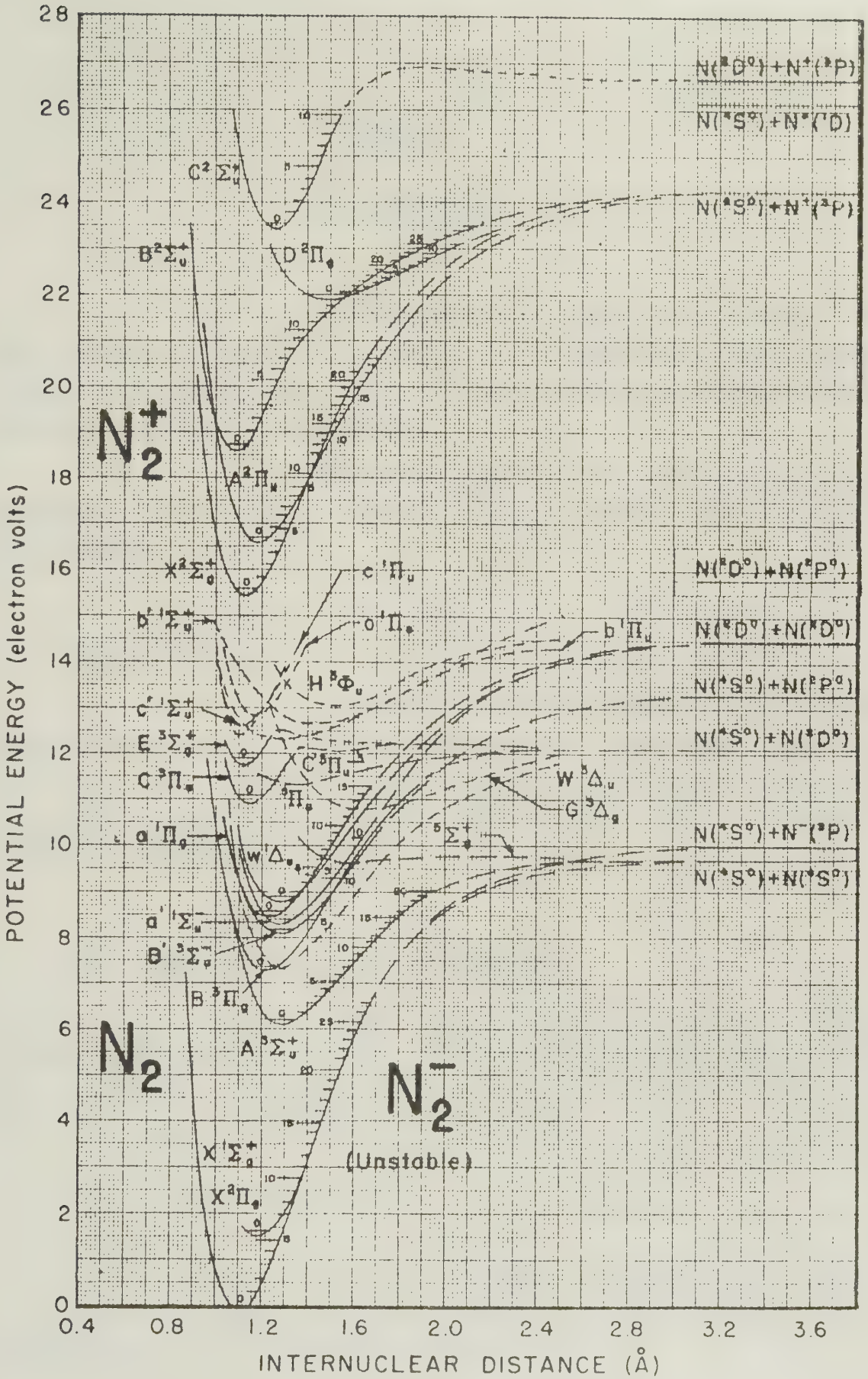


FIGURE 0 - Diagramme d'énergie de l'azote

CHAPITRE I

MODELE THEORIQUE

Le modèle théorique élaboré par M. Capitelli [5-12] permet de décrire l'évolution temporelle de la distribution vibrationnelle de la molécule d'azote, dans des conditions similaires de celles des décharges continues ou des post-décharges.

Nous allons d'abord voir le principe du calcul, les données utilisées, les résultats théoriques obtenus ainsi que les limites du modèle.

I.1 - PRINCIPE DU CALCUL

On s'intéresse pour l'essentiel à l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Les différents états vibrationnels - que l'on notera $N_2(v)$ où v représente le nombre quantique de vibration - sont impliqués dans un certain nombre de réactions où ont lieu des transferts de quanta d'énergie vibrationnelle.

I.1.1 - Modèle d'excitation vibrationnelle

. Les collisions électron-molécule sont responsables du peuplement des premiers niveaux vibrationnels à partir du niveau fondamental v = o ; ces mêmes collisions pouvant également être superélastiques - collisions dont l'importance sera soulignée par la suite - :

$$e + N_2(v) \rightleftarrows e + N_2(w) \qquad (1.1)$$

. Le modèle considère également les collisions électron-molécule qui amènent à la dissociation de la molécule d'azote, après l'excitation de niveaux électroniques Y prédissociés :

$$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2(Y) \rightarrow e + 2N \qquad (1.2)$$

. Les collisions - appelées V.V. - entre deux molécules excitées vibrationnellement, respectivement de niveaux v et w, s'écrivent :

$$N_2(v) + N_2(w) \rightleftarrows N_2(v-1) + N_2(w+1) \qquad (1.3)$$

Il est à noter qu'en ce qui concerne ces réactions, le modèle considère uniquement les collisions au cours desquelles il n'y a échange que d'un seul quantum d'énergie vibrationnelle.

. Il faut aussi considérer les collisions de deux molécules où un quantum d'énergie vibrationnelle d'une molécule est cédé ou gagné au profit ou au dépens de l'énergie de translation d'une autre. Ces collisions seront appelées V.T. :

$$N_2(v) + N_2 \rightleftarrows N_2(v-1) + N_2 \qquad (1.4)$$

Ici aussi, il n'y a échange que d'un seul quantum d'énergie vibrationnelle.

. Les collisions V.V. et V.T. conduisent à la dissociation de la molécule d'azote. Il faut également considérer le mécanisme inverse qui est la recombinaison de deux atomes d'azote. v' étant le nombre quantique de vibration le plus élevé de l'état $^1\Sigma_g^+$, avant la dissociation - dans le cas du modèle retenu par Capitelli, v' = 45 -, on peut donc écrire :

$$N_2(v) + N_2(v') \rightleftarrows N_2(v-1) + 2\,N \qquad (1.5)$$

$$N_2 + N_2(v') \rightleftarrows N_2 + 2\,N \qquad (1.6)$$

- Comme nous nous intéressons à l'évolution temporelle de la distribution vibrationnelle, on écrit pour chaque densité de population $[N_2(X,v)]$, - que l'on notera pour simplifier N_v - une équation du type :

$$\frac{dN_v}{dt} = \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{e.V} + \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{e.D} + \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{V.V} + \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{V.T} + \left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{rec.} \qquad (1.7)$$

Ces équations étant valables pour v de 0 à v'= 45, il y a donc 46 équations de ce type.

. On peut ensuite exprimer chaque terme de relaxation de la partie droite de ces équations en fonction des densités des espèces réagissant entre elles et des coefficients de collisions des réactions concernées.

. On écrit donc, pour les collisions électron-molécule :

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{e.V} = n_e \sum_{w=o}^{v'} (k^e_{w,v} N_w - k^e_{v,w} N_v) \qquad (1.8)$$

$k^e_{v,w}$ étant le coefficient de collision de la réaction (1.1) (sens direct).

. De même, pour les chocs amenant à la dissociation :

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{e.D} = - n_e N_v \sum_Y k^d_{v,Y} \qquad (1.9)$$

$k^d_{v,Y}$ est le coefficient de la réaction (1.2).

Il est à remarquer ici que l'on n'envisage pas la réaction inverse, c'est à dire la recombinaison de deux atomes en présence d'un électron.

. Pour les collisions V.V., il faut envisager les échanges du niveau v avec les niveaux (v-1) et (v+1)

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{V.V} = \sum_{w=1}^{v'} \left(P^{w-1,w}_{v+1,v}\, N_{v+1}\, N_{w-1} - P^{w,w-1}_{v,v+1}\, N_v\, N_w\right)$$

$$- \sum_{w=o}^{v'-1} \left(P^{w,w+1}_{v,v-1}\, N_v\, N_w - P^{w+1,w}_{v-1,v}\, N_{v-1}\, N_{w+1}\right)$$

$$+ P^{v',v'+1}_{v+1,v}\, N_{v+1}\, N_{v'} - P^{v',v'+1}_{v,v-1}\, N_v\, N_{v'} \qquad (1.10)$$

Ici on tient compte des réactions de type (1.5), dans le sens direct, puisque l'on considère un pseudo-niveau v'+1 qui symbolise la molécule dissociée. Mais on ne tient pas compte de la réaction (1.5) inverse qui entre dans le cadre de la recombinaison.

Les notations des coefficients sont telles que le coefficient de la réaction (1.3) directe est $P^{w,w+1}_{v,v-1}$.

On peut au moyen de relations de microréversibilité exprimer l'un par rapport à l'autre les coefficients de deux échanges inverses :

$$P^{w,w-1}_{v,v+1} = P^{w-1,w}_{v+1,v} \exp - (E_{v+1} + E_{w-1} - E_v - E_w)/kT_g \qquad (1.11)$$

T_g est la température cinétique du gaz.

. Envisageons maintenant les collisions V.T. Nous avons écrit en (1.4) l'échange mettant en jeu deux molécules. Or si l'on prend en compte la recombinaison d'atomes neutres, il nous faut aussi ajouter l'échange V.T au cours d'une collision atome-molécule.

$$N_2(v) + N \rightleftarrows N_2(v-1) + N \qquad (1.12)$$

Le terme de relaxation dû aux échanges V.T s'écrit donc :

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{V.T} = - N_v\left[\left(P^{N_2}_{v,v+1}\, N_{N_2} + P^{N}_{v,v+1}\, N_N\right) + \left(P^{N_2}_{v,v-1}\, N_{N_2} + P^{N}_{v,v-1}\, N_N\right)\right]$$

$$+ N_{v-1}\left(P^{N_2}_{v-1,v}\, N_{N_2} + P^{N}_{v-1,v}\, N_N\right) + N_{v+1}\left(P^{N_2}_{v+1,v}\, N_{N_2} + P^{N}_{v+1,v}\, N_N\right) \qquad (1.13)$$

$P^{N_2}_{v,v+1}$ est le coefficient de la collision entre deux molécules dont l'une passe du niveau v au niveau v+1, $P^{N}_{v,v+1}$ est le coefficient de la collision au cours de laquelle la molécule subit le même saut d'énergie, mais lors de sa rencontre avec un atome.

N_{N_2} est la densité totale d'azote moléculaire, N_N la densité d'azote atomique.

Ici aussi, on peut simplifier en utilisant la micro-réversibilité :

$$P_{v,v+1} = P_{v+1,v} \exp - \left(\frac{E_{v+1} - E_v}{kT_g}\right) \qquad (1.14)$$

. Le terme de relaxation dû à la recombinaison, sur un niveau différent de v', ne tient compte que de la réaction (1.5) dans le sens inverse :

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{rec} = (N_N)^2 \left[Q^{v'+1,v'}_{v-1,v} N_{v-1} - Q^{v'+1,v'}_{v,v+1} N_v\right] \qquad (1.15)$$

On remarque qu'en considérant le pseudo-niveau v'+1, on peut écrire $N_N = 2 N_{v'+1}$. (1.16)

. De plus, pour l'équation (1.10) relative au niveau v', il faut rectifier les termes de peuplement à partir de v'+1, ce qui revient à remplacer $N_{v'+1}$ par $(N_N)^2$ et il apparait alors les coefficients $Q^{w-1,w}_{v'+1,v'}$ pour w de 1 à v'+1.

. La recombinaison due à la réaction (1.6) inverse ne crée un terme de relaxation que dans l'équation d'évolution de la population $N_{v'}$.

Le quatrième terme de l'équation (1.13) appliqué aux niveaux v', v'+1 devient alors :

$$(N_N)^2 \left(Q^{N_2}_{v'+1,v'} N_{N_2} + Q^{N}_{v'+1,v'} N_N\right).$$

. Il faut préciser que les coefficients de collision (V.V ou V.T) qui sont représentés par la lettre Q ont une dimension en $cm^6.sec^{-1}$, alors que ceux représentés par des lettres P sont en $cm^3.sec^{-1}$.

On les exprime par rapport aux coefficients de réaction inverses qui amènent à la dissociation de la manière suivante [7] :

$$Q_{v'+1,v'} = P_{v',v'+1} \exp - (\frac{E_{v'}}{kT_g})/K_{eq}\ Q_v \qquad (1.17)$$

$$Q^{v'+1,v'}_{v,v+1} = P^{v',v'+1}_{v+1,v} \left[\exp -(E_{v+1} + E_{v'} - E_v)/kT_g\right]/K_{eq}\ Q_v \qquad (1.18)$$

avec K_{eq} : constante d'équilibre de la réaction

$$N_2 \rightleftarrows 2N \qquad (1.19)$$

et Q_v : fonction de partition vibrationnelle de N_2.

. Ainsi nous avons un système de 46 équations à résoudre ; pour cela, il nous faudra choisir les différents coefficients de collision des réactions considérées.

Mais, nous allons voir de suite que le système d'équations n'est pas complet.

En effet, on peut exprimer $k^e_{v,w}$ de la manière suivante :

$$k^e_{v,w} = \int_{E_{v,w}}^{\infty} \sigma_{v,w}(\varepsilon)\ v(\varepsilon)\ f(\varepsilon)\ \varepsilon^{1/2}\ d\varepsilon \qquad (1.20)$$

avec : - ε : l'énergie des électrons ($= \frac{1}{2} mv^2$)

- $v(\varepsilon)$: la vitesse des électrons d'énergie ε.
- $f(\varepsilon)$: la fonction de distribution en énergie des électrons.
- $\sigma_{v,w}(\varepsilon)$: la section efficace de collision pour la réaction considérée.
- $E_{v,w}$: l'énergie seuil de la réaction.

. On s'aperçoit donc que ces coefficients qui sont calculés en moyennant la section efficace avec la fonction $f(\varepsilon)$ nécessitent la connaissance de cette fonction elle-même. Or, cette fonction de distribution, solution de l'équation de Boltzmann, est elle-même modifiée par l'existence des collisions inélastiques et superélastiques entre électrons et molécules, de même que par la présence d'atomes neutres. Il y a donc couplage des 46 équations avec l'équation de Boltzmann donnant $f(\varepsilon)$. Aussi, avant de préciser les sections efficaces retenues dans le calcul, et de poursuivre la même étude pour les coefficients des échanges V.V et V.T, nous allons examiner la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas qui nous intéresse.

I.1.2 - Equation de Boltzmann pour les électrons

Si $f(\vec{v},\vec{r},t)$ est la fonction de distribution des électrons (f.d.e.), l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}.\overrightarrow{\nabla_r f} + \frac{\vec{X}}{m} . \overrightarrow{\nabla_v f} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{collisions}} \qquad (1.21)$$

avec . $\overrightarrow{\nabla_r f}$: le gradient de f dans l'espace des positions

. $\overrightarrow{\nabla_v f}$: le gradient dans l'espace des vitesses

. $\vec{X}$: les forces extérieures

. m : la masse de l'électron

. $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{collisions}}$: l'opérateur de collision .

. On se place dans le cas d'un gaz spatialement uniforme, f ne dépend donc pas de la position et le deuxième terme de l'équation s'annule.

. Il faut ensuite faire l'hypothèse d'une distribution presque isotrope. Pour cela on ne développe f que jusqu'à l'anisotropie d'ordre 1 :

$$f(\vec{v},t) = f_o(v,t) + \overrightarrow{f_1(v,t)}.\frac{\vec{v}}{v} \qquad (1.22)$$

où $\vec{v}$ est la vitesse des électrons.

On obtient ainsi deux équations couplées en f_o et $\vec{f_1}$

$$\frac{\partial \vec{f_1}}{\partial t} - \frac{e\vec{E}}{m}\frac{\partial f_o}{\partial v} = \left(\frac{\partial \vec{f_1}}{\partial t}\right)_{coll} \qquad (1.23)$$

$$\frac{\partial f_o}{\partial t} - \frac{e\vec{E}}{3mv^2} \cdot \frac{\partial}{\partial v}\left[v^2 \vec{f_1}(v,t)\right] = \left(\frac{\partial f_o}{\partial t}\right)_{coll} \qquad (1.24)$$

La résolution de ces équations nécessite de bien préciser les différents termes de l'opérateur de collision.

. On considère les collisions élastiques entre électrons et espèces lourdes (molécules ou atomes) qui donnent le terme de Chapman et Cowling (avec chauffage des électrons).

Il faut inclure également toutes les collisions inélastiques, d'excitation vibrationnelle ou électronique, de dissociation, d'ionisation, les collisions superélastiques, ainsi que l'excitation des niveaux rotationnels. Par contre, le gaz étant faiblement ionisé, il ne sera tenu aucun compte des collisions électron-électron.

Les résultats de Holstein [13], Nighan [14], Rockwood [15] et Capitelli [10] sont utilisés dans ce qui suit.

. En calculant l'opérateur de collision on trouve [13,14]:

$$\left(\frac{\partial \vec{f_1}}{\partial t}\right)_{coll} = -\sum_s N_s\, \sigma_s(v)\, v\, \overrightarrow{f_1(v)} \qquad (1.25)$$

avec . N_s : densité d'espèces lourdes présentes

. $\sigma_s(v)$: section efficace pour le transfert de la quantité de mouvement $\left(= 2\pi \int_0^{\pi} (1-\cos\psi)\sin\psi\, \sigma(\psi,v)d\psi\right)$

. La solution permanente de l'équation (1.23) est alors :

$$\overrightarrow{f_1(v)} = \frac{e\vec{E}}{mv}\frac{\partial f_o}{\partial v}\left[\sum_s N_s\, \sigma_s(v)\right]^{-1} \qquad (1.26)$$

qui injectée dans (1.24) donne, après le changement de variable $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$

$$\frac{\partial f_o}{\partial t} - \frac{e^2E^2}{3}\sqrt{\frac{2}{m}}\,\varepsilon^{-1/2}\,\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left\{\varepsilon\,\frac{\partial f_o}{\partial\varepsilon}\left[\sum_s N_s\,\sigma_s(\varepsilon)\right]^{-1}\right\} = \left(\frac{\partial f_o}{\partial t}\right)_{coll} \qquad (1.27)$$

On calcule alors [13,14] :

$$\left(\frac{\partial f_o}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{m}{v^2}\,\frac{\partial}{\partial v}\left\{v^4\left[f_o(v,t)+\frac{kT}{mv}\,\frac{\partial f_o}{\partial v}\right]\left[\sum_s (N_s\,\sigma_s(v)/M_s)\right]\right\} + \left(\frac{\partial f_o}{\partial t}\right)_{in+sup+rot} \qquad (1.28)$$

Le premier terme est dû aux collisions élastiques électrons-espèces lourdes - terme de Chapman et Cowling -, le deuxième aux collisions inélastiques, superélastiques et "rotationnelles".

En passant à la variable énergie ε, on a :

$$\left(\frac{\partial f_o}{\partial t}\right)_{coll} = 2\sqrt{2m}\,\varepsilon^{-1/2}\,\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left\{\varepsilon^2\left[f_o(\varepsilon,t)+kT\,\frac{\partial f_o}{\partial\varepsilon}\right]\left[\sum_s (N_s\,\sigma_s(\varepsilon)/M_s)\right]+\left(\frac{\partial f_o}{\partial t}\right)_{in+sup+rot}\right. \qquad (1.29)$$

Le deuxième terme est de la forme :

$$\varepsilon^{-1/2}\sqrt{\frac{2}{m}}\sum_{s,i} N_s\left[(\varepsilon+\varepsilon_{si})f(\varepsilon+\varepsilon_{si})\sigma_{si}(\varepsilon+\varepsilon_{si})-\varepsilon\,f(\varepsilon)\sigma_{si}(\varepsilon)\right] \qquad (1.30)$$

pour, par exemple, l'excitation ou la désexcitation d'un niveau i de l'espèce lourde s avec perte ou gain d'énergie ε_{si}.

Passage de l'équation de Boltzmann décrivant f à celle décrivant n

$n(\varepsilon,t)d\varepsilon$ est la densité d'électrons ayant leur énergie entre ε et $\varepsilon+d\varepsilon$ à l'instant t.

En sonnant sur toutes les énergies, on obtient la densité électronique totale n_e :

$$n_e(t) = \int_0^\infty n(\varepsilon,t)d\varepsilon \qquad (1.31)$$

Or on sait aussi que l'on peut exprimer n_e, en fonction de la fonction de distribution f(v,t).

$$n_e(t) = \int_0^\infty f(v,t) 4\pi v^2 \, dv \qquad (1.32)$$

Par le changement de variable $\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2$, on obtient :

$$n_e(t) = \int_0^\infty \frac{4\pi}{m} \sqrt{\frac{2}{m}} f(\varepsilon,t) \, \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon \qquad (1.33)$$

On remarque alors que l'on peut écrire :

$$f(\varepsilon,t) = \frac{m}{4\pi} \sqrt{\frac{m}{2}} \, \varepsilon^{-1/2} \, n(\varepsilon,t) \qquad (1.34)$$

On écrit alors l'équation de Boltzmann sous la forme :

$$\frac{\partial n(\varepsilon,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_f}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{el}}{\partial \varepsilon} + In + Sup + Rot \qquad (1.35)$$

Il faut préciser les différents termes de cette équation.

a) Terme de chauffage électrique

$\partial J_f / \partial \varepsilon$ représente le flux d'électrons dans l'espace des énergies créé par le champ électrique.

A partir des équations (1.27), (1.34) et (1.35), on identifie :

$$J_f = \frac{2 N e^2 (E/N)^2 \varepsilon}{3 m(\nu/N)} \left(\frac{n(\varepsilon,t)}{2\varepsilon} - \frac{\partial n(\varepsilon,t)}{\partial \varepsilon} \right) \qquad (1.36)$$

avec $$\frac{\nu}{N} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sum_s q_s \, \sigma_s(\varepsilon) \qquad (1.37)$$

où : . m : masse de l'électron
. N : densité des neutres
. q_s : fraction molaire des espèces lourdes présentes.

b) Terme de collisions élastiques

$\partial J_{el}/\partial\varepsilon$ est le flux d'électrons dans l'espace des énergies créé par les collisions élastiques.

On identifie de même

$$J_{el} = \bar{\nu} \left[n(\varepsilon,t) \left(\frac{kT}{2} - \varepsilon\right) - kT\, \varepsilon \frac{\partial n(\varepsilon,t)}{\partial \varepsilon} \right] \qquad (1.38)$$

avec $$\bar{\nu} = 2\, m\, N \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sum_s \frac{q_s \sigma_s(\varepsilon)}{M_s} \qquad (1.39)$$

où : . T : température du gaz

. M_s : masse des espèces lourdes présentes

. Les termes In, Sup et Rot que nous allons expliciter représentent le flux des électrons dans l'espace des énergies créé par les collisions inélastiques, superélastiques et les collisions excitant les niveaux rotationnels de la molécule.

c) Termes inélastiques (In)

Dans le terme In, sont inclues les collisions conduisant à l'excitation des niveaux vibrationnels et des autres niveaux électroniques, ainsi que celles amenant à la dissociation et à l'ionisation.

- Pour les excitations vibrationnelles dues aux électrons, le terme In_{vib} s'écrit, d'après Holstein [13], Phelps et ses coauteurs [16,17], Rockwood [15] et Capitelli [10] :

$$In_{vib} = \sum_{v,w} N_v \left[R_{v,w}(\varepsilon+\varepsilon^*_{v,w})\, n\, (\varepsilon+\varepsilon^*_{v,w}) - R_{v,w}(\varepsilon)\, n\, (\varepsilon) \right] \qquad (1.40)$$

$R_{v,w}(\varepsilon)$ est le coefficient de collision de l'excitation vibrationnelle au cours de laquelle un électron d'énergie ε excite une molécule en la faisant passer d'un niveau v à un autre niveau w, collision au cours de laquelle l'électron perd l'énergie ε^*_{vw}. On peut l'écrire :

$$R_{v,w}(\varepsilon) = \sigma_{v,w}(\varepsilon) v = \sigma_{v,w}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad \text{pour} \quad v < w \qquad (1.41)$$

avec $\sigma_{v,w}(\varepsilon)$: section efficace de collision électron-molécule pour l'excitation vibrationnelle de v à w.

- De même, pour l'excitation des niveaux électroniques, on écrit :

$$In_{el} = \sum_x \{ \sum_v N_v \left[R_{x,v}(\varepsilon+\varepsilon^*_{x,v}) n(\varepsilon+\varepsilon^*_{x,v}) - R_{x,v}(\varepsilon) n(\varepsilon) \right] \}$$

$$+ \sum_y N_N \left[R_y(\varepsilon+\varepsilon^*_y) n(\varepsilon+\varepsilon^*_y) - R_y(\varepsilon) n(\varepsilon) \right] \qquad (1.42)$$

On tient compte à la fois de l'excitation électronique des molécules (x) et des atomes (y).

Le coefficient de collision $R_{x,v}(\varepsilon)$ s'écrit :

$$R_{x,v}(\varepsilon) = \sigma_{x,v}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \qquad (1.43)$$

$\sigma_{x,v}(\varepsilon)$ [resp $\sigma_y(\varepsilon)$] est la section efficace d'excitation électronique du niveau x (resp y) de la molécule (resp atome), en distinguant le niveau v de départ, de l'état x de la molécule.

- Pour les collisions amenant à la dissociation :

$$In_{diss} = \sum_d \{ \sum_v N_v \left[R_{d,v}(\varepsilon+\varepsilon^*_{d,v}) n(\varepsilon+\varepsilon^*_{d,v}) - R_{d,v}(\varepsilon) n(\varepsilon) \right] \} \qquad (1.44)$$

avec $$R_{d,v}(\varepsilon) = \sigma_{d,v}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \qquad (1.45)$$

On considère plusieurs chemins menant à la dissociation.

- Pour l'ionisation, de la molécule ou de l'atome, il faut tenir compte des électrons secondaires créés avec une énergie nulle lors de réactions du type :

$$N_2 + e(\varepsilon) \rightarrow N_2^+ + e(\varepsilon=0) + e(\varepsilon-\varepsilon_i^*) \qquad (1.46)$$

Ceci explique le facteur $\delta(\varepsilon)$ dans l'équation suivante :

$$In_{ion} = \sum_i \{ \sum_v N_v \left[R_{i,v}(\varepsilon+\varepsilon_{i,v}^*) n(\varepsilon+\varepsilon_{i,v}^*) - R_{i,v}(\varepsilon) n(\varepsilon) + \delta(\varepsilon) \int_{\varepsilon_{i,v}^*}^{\infty} R_{i,v}(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \right] \}$$

$$+ N_N \left[R_i'(\varepsilon+\varepsilon_i'^*) n(\varepsilon+\varepsilon_i'^*) - R_i'(\varepsilon) n(\varepsilon) + \delta(\varepsilon) \int_{\varepsilon_i'^*}^{\infty} R_i'(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \right] \qquad (1.47)$$

avec $$R_{i,v}(\varepsilon) = \sigma_{i,v}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \qquad (1.48)$$

La sommation n'a lieu que pour les différents états électroniques de l'ion N_2^+.

d) Termes superélastiques

Le terme Sup s'exprime de la même façon, les électrons gagnant ici de l'énergie au dépens des molécules lorsqu'il y a désexcitation vibrationnelle (et non électronique)

$$Sup = \sum_{v,w} N_w \left[R_{v,w}'(\varepsilon-\varepsilon_{v,w}^*) n(\varepsilon-\varepsilon_{v,w}^*) - R_{v,w}'(\varepsilon) n(\varepsilon) \right] \qquad (1.49)$$

On cherche à exprimer $R_{v,w}'(\varepsilon)$.

Le terme $- N_w R_{v,w}'(\varepsilon) n(\varepsilon)$ correspond à la diminution de la densité des électrons d'énergie ε due à un choc superélastique suivant :

$$e(\varepsilon) + N_2(w) \rightarrow e(\varepsilon+\varepsilon_{v,w}^*) + N_2(v) \text{ avec } v < w \qquad (1.50)$$

avec donc $$\frac{dn(\varepsilon)}{dt} = - N_w n(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \sigma_{w,v}(\varepsilon) \qquad (1.51)$$

On relie la section efficace de cette réaction superélastique à la section efficace $\sigma_{v,w}(\varepsilon+\varepsilon^{*}_{v,w})$ par la relation de Klein-Rosseland [18] :

$$\sigma_{w,v}(\varepsilon) = \sigma_{v,w}(\varepsilon+\varepsilon^{*}_{v,w}) \frac{\varepsilon+\varepsilon^{*}_{v,w}}{\varepsilon} \qquad (1.52)$$

d'où $$R'_{v,w}(\varepsilon)= \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \frac{\varepsilon+\varepsilon^{*}_{v,w}}{\varepsilon} \sigma_{v,w}(\varepsilon+\varepsilon^{*}_{v,w}) \qquad (1.53)$$

e) Termes d'excitation rotationnelle

Pour le terme Rot, à partir d'expressions similaires à (1.40), en utilisant une approximation continue, Frost et Phelps [16], partant des sections efficaces $\sigma_{J,J+2}(\varepsilon)$ et $\sigma_{J,J-2}(\varepsilon)$ données par Gerjuoy et Stein [19] et développant $n(\varepsilon+\varepsilon_J)$ et $n(\varepsilon-\varepsilon_{-J})$ en séries de Taylor ont trouvé :

$$Rot = \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left[4\, B_o\, \sigma_o\, N_{N_2}\, e \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\, n\right] \qquad (1.54)$$

avec : - J : le nombre quantique de rotation
- B_o : la constante rotationnelle
- $\sigma_o = \frac{8\pi}{15} Q^2 a_o^2$ (1.55)
- Q : le moment quadrupolaire
- a_o : le rayon de Bohr

Ce terme considère les collisions inélastiques et superélastiques entrainant l'excitation ou la désexcitation rotationnelle des molécules.

Conclusion

Nous avons ainsi exprimé complètement l'équation de Boltzmann et la résolution de cette équation couplée aux 46 équations de relaxation vibrationnelle peut être effectuée.

I.2 - DONNEES SUR LES SECTIONS EFFICACES ET LES COEFFICIENTS DE COLLISION

La résolution du système couplé - équation de Boltzmann pour les électrons et relaxation vibrationnelle de $N_2(v)$ - va dépendre du choix des données, théoriques ou expérimentales, que l'on utilisera ; c'est à dire, principalement du choix des sections efficaces et des coefficients de collision des différents transferts considérés.

Les tableaux I.1 et I.2 pris dans M. Capitelli et al. [10,12] précisent les différentes collisions électroniques retenues.

Nous rappelons brièvement les données choisies par M. Capitelli, en précisant les approximations éventuellement faites.

Collisions	Références
$e + N(^4S^o) \rightarrow e + N(^2D^o)$	[24]
$e + N(^4S^o) \rightarrow e + N(^2P^o)$	[24]
$e + N(^4S^o) \rightarrow e + N(2p^4\ ^4P)$	[24]
$e + N(^4S^o) \rightarrow e + N(3s\ ^4P)$	[25]
$e + N \rightarrow e + N^+ + e$	[26]
Transfert de quantité de mouvement	[24]

Tableau I.2 - Collisions dans l'azote atomique.

Collisions	Niveaux concernés	Réf.
$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2(w)$	$v = 0,\ldots,7$ $w = v + 1,\ldots,8$	[20]
$e + N_2(v = 0) \rightarrow e + N_2(w)$	$w = 9,10$	[21]
$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2(Y)$	$v = 0,\ldots,20$ $Y = A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $B'^3\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^-$, $b^1\Pi_u$	[12]
$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2(C^3\Pi_u)$	$v = 0,\ldots,15$	[12]
$e + N_2 \rightarrow e + N_2(Y)$	$Y = W^3\Delta_u$, $w^1\Delta_u$, $E^3\Sigma_g^+$, $a''^1\Sigma_g^+$, $c'^1\Sigma_u^+$, $c^1\Pi_u$, $b'^1\Sigma_u^+$, $G^3\Pi_u$	[22]
$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2^+(Y) + e$	$v = 0,\ldots,27$ $Y = X^2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_u^+$	[12]
$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2^+(Y) + e$	$v = 0,\ldots,15$ $Y = A^2\Pi_u$	[12]
$e + N_2(v) \rightarrow e + N_2(Y) \rightarrow e+N+N$	$v = 0,\ldots,20$ $Y = B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$, $a^1\Pi_g$, $b^1\Pi_u$	[12]
Transfert de quantité de mouvement $\varepsilon < 10$ eV		[16]
$\varepsilon > 10$ eV		[23]

Tableau I.1 - Collisions dans l'azote moléculaire.

I.2.1 - Sections efficaces d'excitation vibrationnelle par collision électronique

Remarquons d'abord que ces sections efficaces interviennent dans l'équation de Boltzmann - dans les termes de collisions inélastiques et superélastiques - mais également dans le terme de relaxation $(\frac{dN_v}{dt})_{e.V}$ (équation 1.8).

Le calcul de certaines de ces sections efficaces a été effectué par Chandra et Temkin [20] à partir d'une théorie hybride. Quelques résultats sont donnés dans la figure 1.1.

Si l'on compare aux résultats de Schultz [27] déduits à partir des résultats expérimentaux de Haas [28], l'accord est assez bon. Mais la théorie semble de moins en moins valable pour $\sigma_{0,v}$ lorsque v augmente.

La sous-structure observée présente des pics entre 1,8 et 3,2 eV. Une explication physique grossière en a été donnée : la formation d'un état lié (N_2 + e), c'est à dire l'ion N_2^- avec un phénomène d'interférences entre ses différents états vibrationnels.

La résonance à 2,4 eV est soupçonnnée être de grande importance dans la physique de l'atmosphère par la réaction suivante :

$$N_2(v) + O^+ \rightarrow NO^+ + N \qquad (1.56)$$

Ces calculs permettent d'avoir accès aux sections efficaces d'excitation vibrationnelle jusqu'à v = 8.

Pour v = 9 et 10, les valeurs utilisées ont été celles déduites des mesures de Boness et Schultz [29].

Les excitations vibrationnelles pour des niveaux plus élevés - v > 10 - n'ont pas été retenues.

I.2.2 - Sections efficaces d'excitation électronique de N_2

La connaissance de ces sections est importante non seulement en ce qui concerne les décharges, mais également la physique de l'atmosphère.

Celles qui sont utilisées ici sont de deux types. Les unes ont été calculées théoriquement, les autres mesurées expérimentalement.

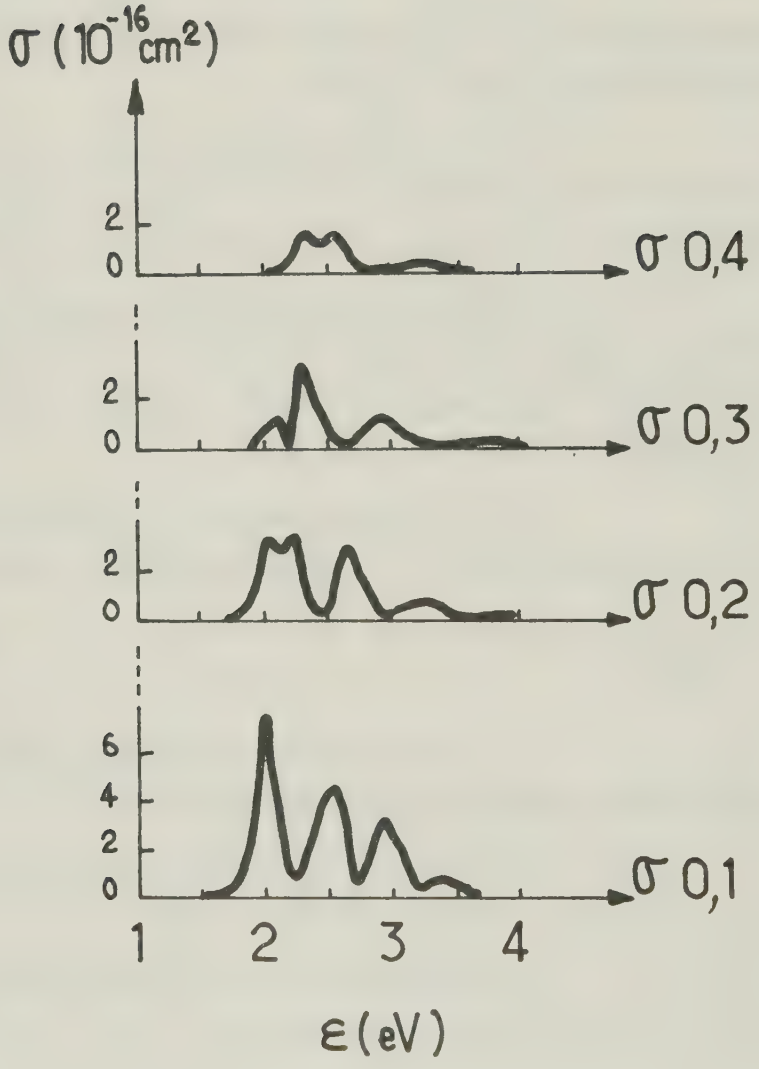


FIGURE 1.1 - Sections efficaces d'excitation vibrationnelle.

Les calculs ont été faits pour l'excitation des niveaux A,B,B',a,a',b, à partir des niveaux vibrationnels de l'état X, pour v de 0 à 20. Pour l'état C, le calcul n'a considéré que les niveaux de 0 à 15, de X. Ces calculs utilisent la méthode de Gryzinski [30], étendue aux systèmes moléculaires par Bauer et Bartky [31].

La section efficace d'excitation, à partir d'un niveau v de X, d'un niveau Y, en fonction de l'énergie ε d'un électron s'écrit :

$$\sigma_{Y,v}(\varepsilon) = \sum_{v'=0}^{v'max} \sigma(\varepsilon,\varepsilon_{Y,v,v'}) \; |\langle\psi_{v'}|\psi_{v}\rangle|^2 \qquad (1.57)$$

où . v' est le nombre quantique vibrationnel de l'état Y.
. v'max est le niveau vibrationnel le plus élevé de cet état, susceptible d'être atteint après la collision.
. $\varepsilon_{Y,v,v'}$ est le seuil d'énergie de la collision.
. $\sigma(\varepsilon,\varepsilon_{Y,v,v'})$ est la section efficace donnée par Gryzinski.
. $|\langle\psi_{v'}|\psi_{v}\rangle|^2$ est le facteur de Franck-Condon entre les niveaux v de X et v' de Y.

La figure 1.2 représente quelques sections efficaces, à partir de v=0, qui ont été calculées par Capitelli et al. [12].

Sur cette même figure, les sections données par Cartwright et al. [22] sont représentées à titre de comparaison. Ces sections efficaces totales sont calculées à partir de mesures de sections efficaces différentielles par analyse de spectres de pertes d'énergie d'électrons.

Les mesures de Cartwright sont également utilisées pour les sections efficaces d'excitation d'autres niveaux électroniques considérés - W,w,E,a",... - (voir tableau I.1).

I.2.3 - Sections efficaces de dissociation par collision électronique

Ces sections sont calculées comme décrit en I.2.2. La dissociation a lieu après l'excitation de niveaux électronique Y prédissociés. Ceux-ci sont les niveaux B($v' \geqslant 12$), C($v' \geqslant 4$), a($v' \geqslant 6$), b($v' \geqslant 8$). Les sections efficaces sont calculées avec les v' ci-dessus. Elles représentent donc

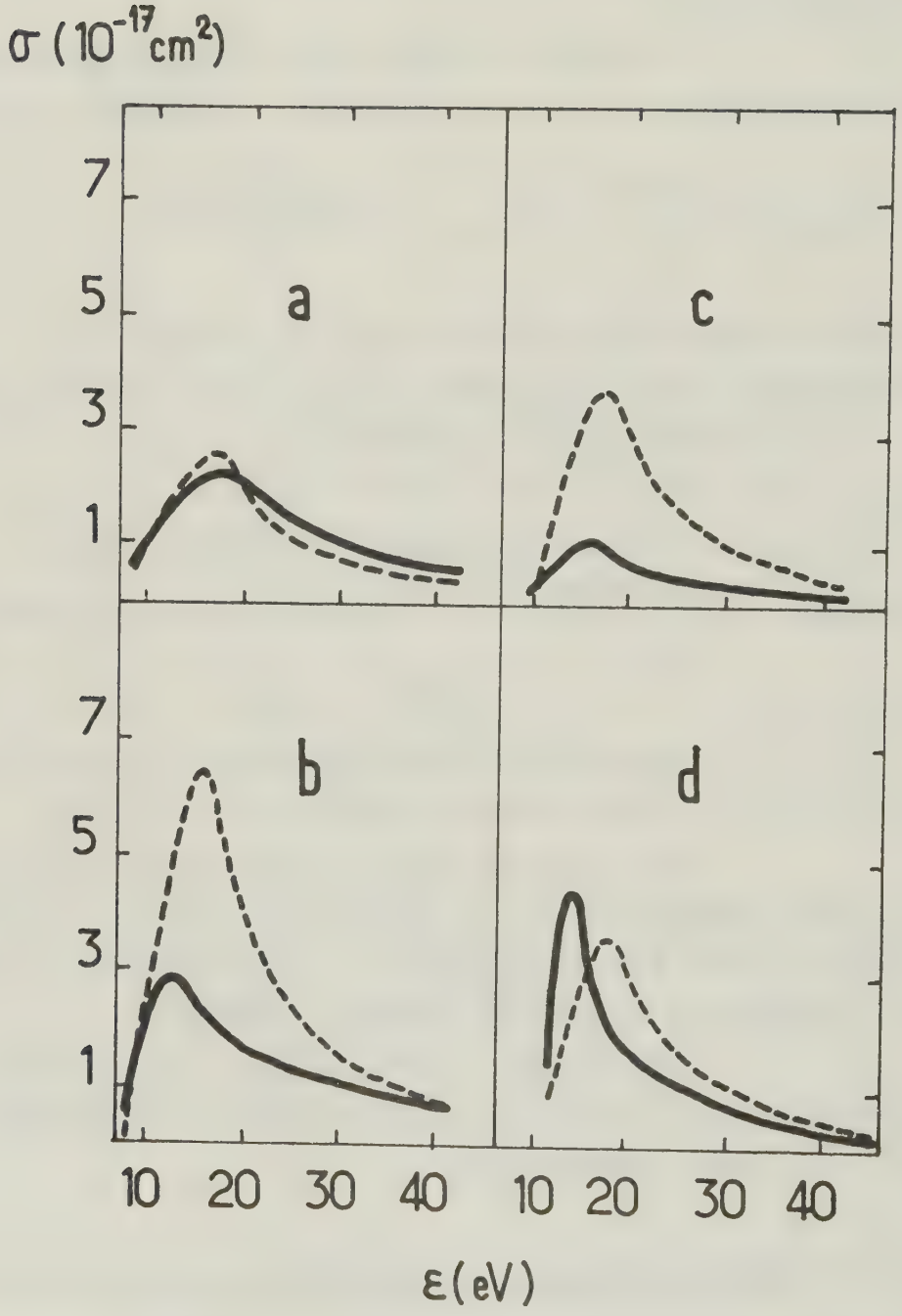


FIGURE 1.2 - Sections efficaces d'excitation électronique (pointillés : calcul [12], traits pleins : expérience [22]). a : $\sigma_{A,0}$; b : $\sigma_{B,0}$; c : $\sigma_{B',0}$; d : $\sigma_{C,0}$.

les sections efficaces de dissociation que l'on utilisera dans la résolution de l'équation de Boltzmann, ainsi que dans le système des 46 équations, dans le terme de relaxation $(\frac{dN_v}{dt})_{e.D}$.

Elles sont représentées sur la figure 1.3.

I.2.4 - Sections efficaces d'ionisation de N_2

Ici aussi, la méthode de Gryzinski est utilisée. L'ionisation a lieu sur trois niveaux électroniques différents, de l'ion. Le calcul est effectué pour v de 0 à 27, pour les états X et B de N_2^+, et v de 0 à 15 pour l'état A de l'ion.

Les différentes sections sont représentées sur la figure 1.4.

Le calcul de ces sections est en bon accord avec la section efficace totale d'ionisation mesurée par Rapp et Englander-Golden [32].

I.2.5 - Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement

Ces sections efficaces interviennent dans les termes de l'équation de Boltzmann décrivant les flux des électrons dans l'espace des énergies créés par le champ électrique et par les collisions élastiques.

. Pour les électrons d'énergie inférieure à 10 eV, on utilise la section efficace représentée sur la figure 1.5, et calculée par Engelhard, Phelps et Risk [33] à partir d'expériences de faisceaux d'électrons ("swarm data").

Sur cette figure 1.5, on remarque qu'elle diffère de ce que donne la théorie hybride de Chandra et Temkin [20], car la sous-structure n'est pas présente.

. Pour les électrons d'énergie supérieure à 10 eV, il faut ajouter les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement inélastiques, associées à chaque excitation électronique. Ces sections sont obtenues à partir des sections efficaces différentielles d'excitation électronique par la relation :

$$\sigma'_x(\varepsilon) = \int_0^{\pi} (1-\lambda_x \cos\theta) \frac{d\sigma_x(\theta,\varepsilon)}{d\Omega} d\Omega \qquad (1.58)$$

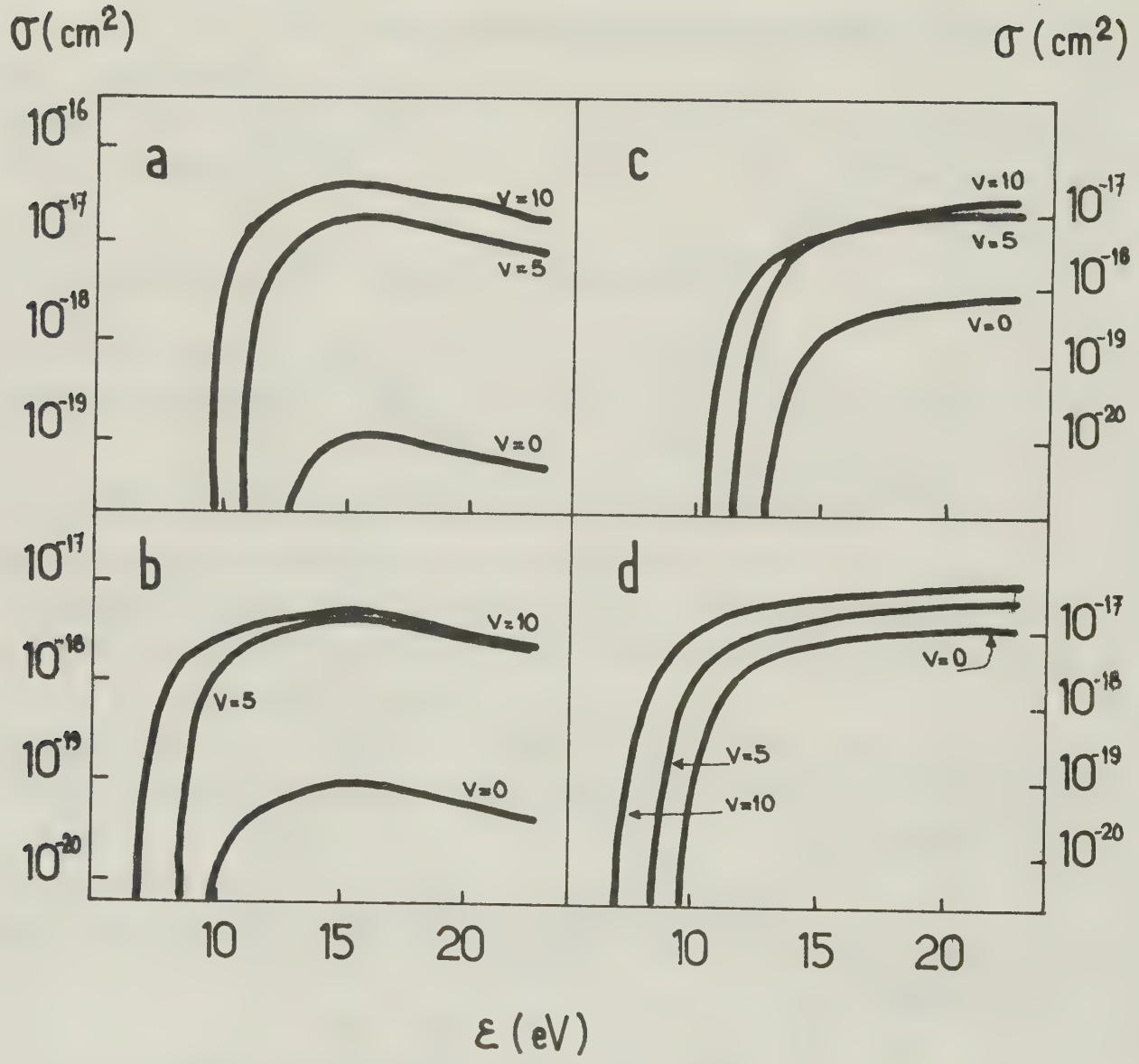


FIGURE 1.3 - Sections efficaces de dissociation par collision électronique à partir de $N_2(X,v)$.
a : $\sigma^d_{C,v}$; b : $\sigma^d_{B,v}$; c : $\sigma^d_{b,v}$; d : $\sigma^d_{a,v}$.

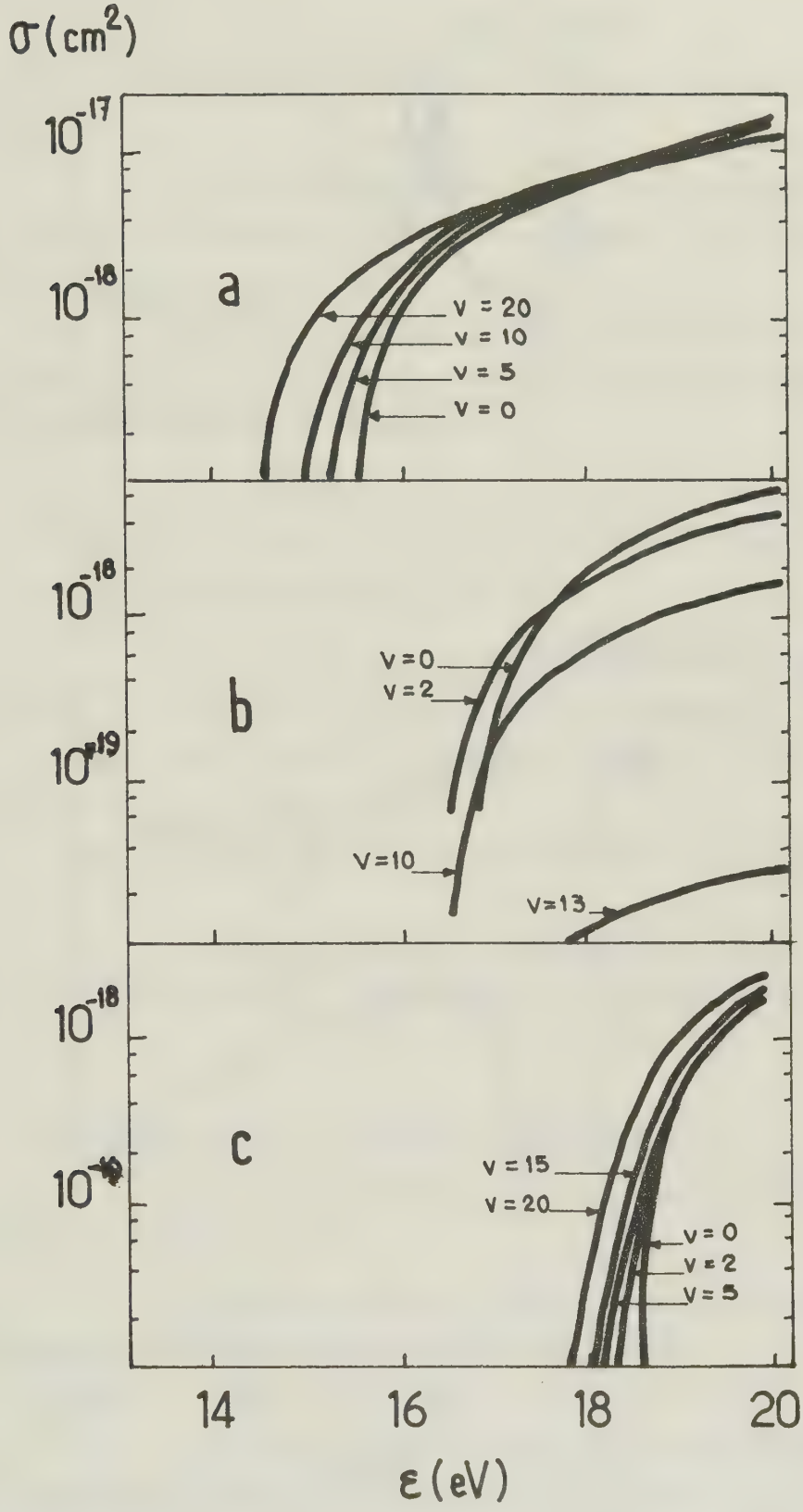
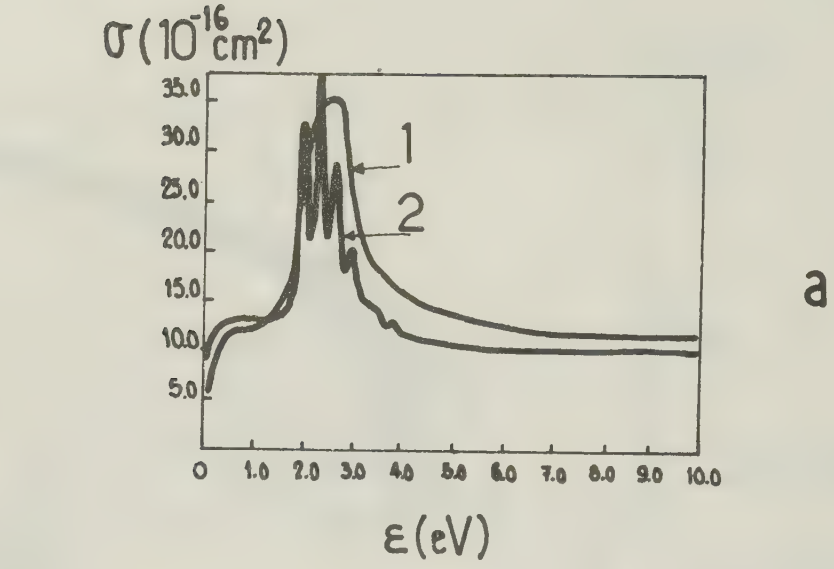


FIGURE 1.4 - Sections efficaces d'ionisation à partir de $N_2(X,v)$.
a : $\sigma^i_{X,v}$; b : $\sigma^i_{A,v}$; c : $\sigma^i_{B,v}$.



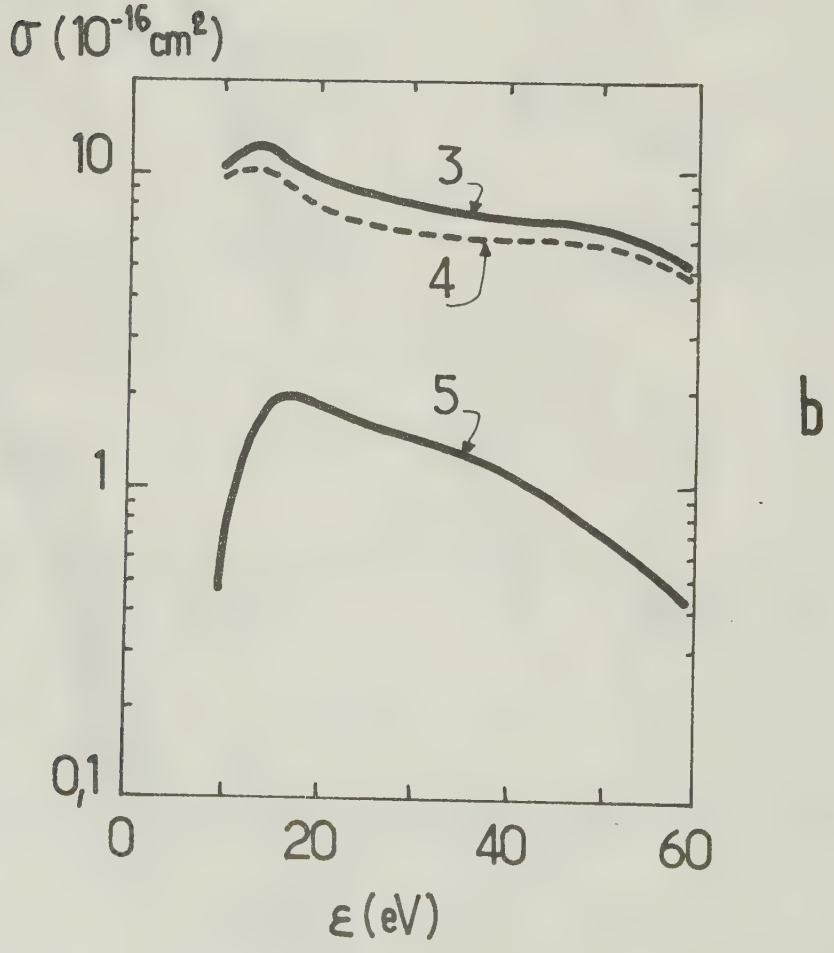


FIGURE 1.5 - Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement.
a : pour les électrons avec ε<10 eV (1 : calcul [33] ; 2 : calcul [20]);
b : pour les électrons avec ε>10 eV [22] (3 : section totale ;
4 : section élastique ; 5 : section inélastique).

avec $\lambda_X = \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_X^*}{\varepsilon}}$

Les résultats obtenus par Cartwright sont représentés sur la figure 1.5.

Il faut alors remarquer que la partie inélastique de la section de transfert de quantité de mouvement représente jusqu'à 25 % de la section efficace totale.

. Nous allons maintenant examiner les différentes sections efficaces concernant les transferts entre électrons et atomes neutres présents du fait de la dissociation des molécules.

I.2.6 - Sections efficaces d'excitation électronique et de transfert de quantité de mouvement pour l'atome N

. Ces sections efficaces ont été calculées théoriquement par Berrington et al. [24], pour les excitations du fondamental $^4S^o$ vers $^2D^o$, $^2P^o$ et $2p^4\ ^4P$, ainsi que la section efficace totale pour le transfert de la quantité de mouvement.

Certains résultats sont présentés sur la figure 1.6.

. La section efficace d'excitation de l'état résonnant $3s\ ^4P$ à partir du fondamental $^4S^o$ a été mesurée expérimentalement par Stone et Zipf [25].

I.2.7 - Section efficace d'ionisation de l'atome N

Cette section efficace a été mesurée par Brook et al. [26] par une méthode de faisceaux croisés.

Les valeurs théoriques calculées sont plus grandes que la valeur expérimentale utilisée dans le calcul (figure 1.7).

. Avec les données précédentes tous les paramètres intervenant dans l'équation de Boltzmann sont ainsi explicités. Nous précisons maintenant le choix des coefficients des transferts V.V et V.T qui interviennent dans les termes de relaxation des 46 équations différentielles.

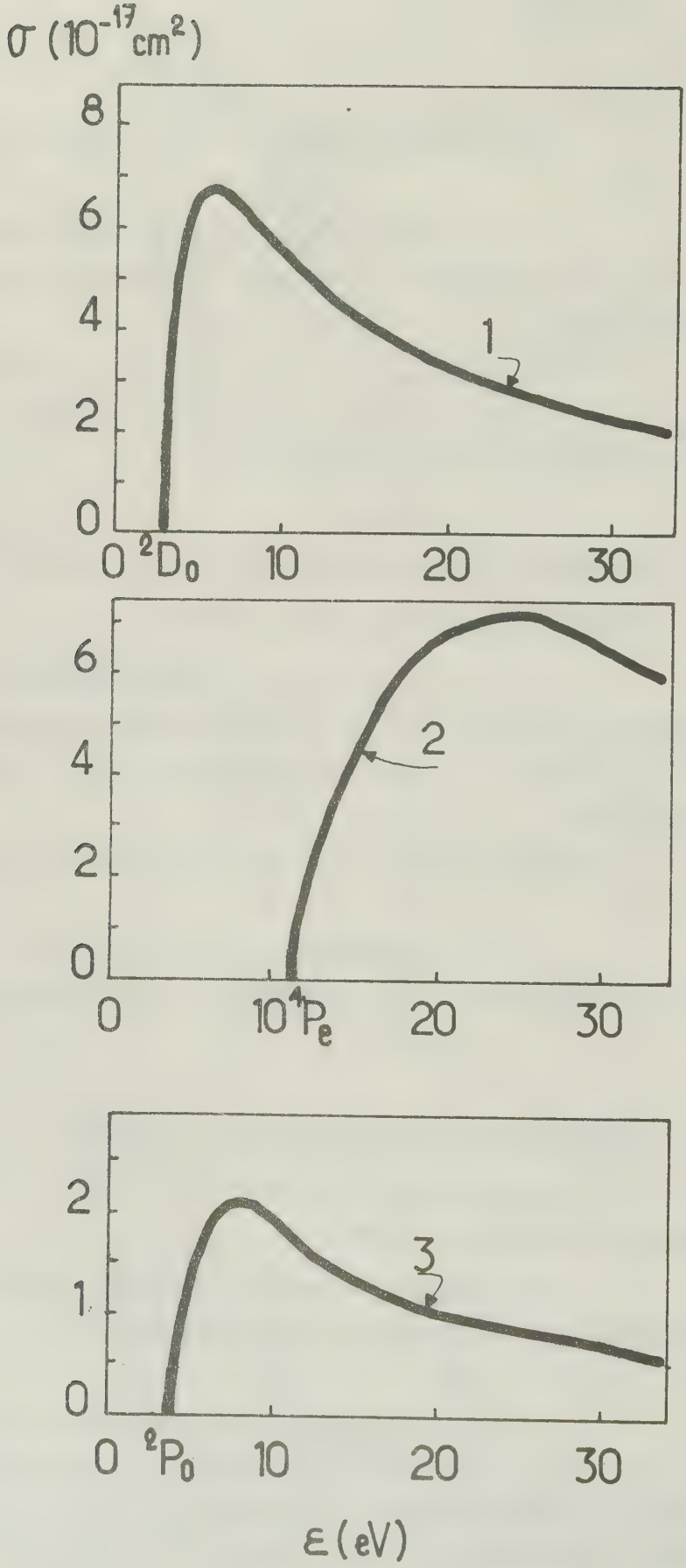


FIGURE 1.6 - Sections efficaces d'excitation électronique de N.

1 : $\sigma_{4S^o-2D^o}$; 2 : $\sigma_{4S^o-2p^4\,4P}$; 3 : $\sigma_{4S^o-2P^o}$.

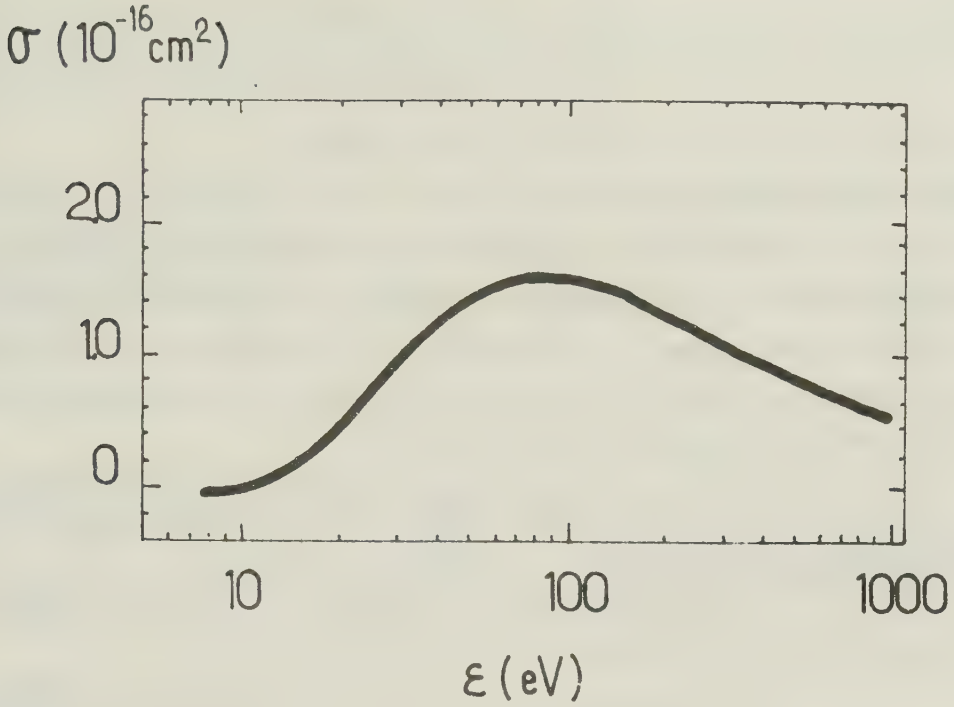


FIGURE 1.7 - Section efficace d'ionisation de N.

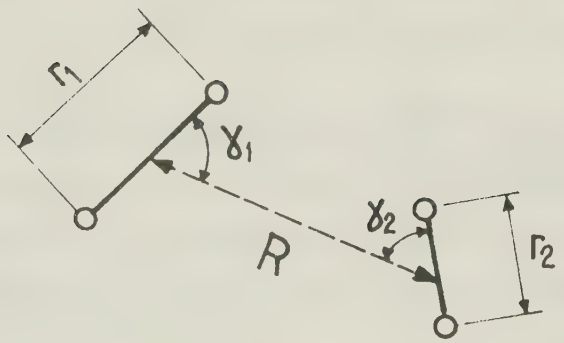


FIGURE 1.8 - Interaction $N_2 + N_2$.

Pour cela, ce sont principalement les calculs effectués par Billing [34] qui sont utilisés par M. Capitelli [9].

I.2.8 - Coefficients V.V et V.T

Ces calculs sont faits en utilisant un modèle de collision semi-classique entre les deux molécules d'azote. Les degrés de liberté de vibration sont traités quantiquement alors que ceux de rotation ou de translation sont traités classiquement. Le modèle considère un potentiel d'interaction entre les deux molécules qui est composé de trois termes :

- le premier terme représente le potentiel de sphère dure pour l'interaction à faible distance : il est en $\exp(-\alpha R)$;
- le deuxième est le potentiel de dispersion proportionnel à $\varepsilon(\frac{\sigma}{R})^6$;
- le troisième est le potentiel d'interaction quadrupole-quadrupole proportionnel à $Q(r_1)\ Q(r_2)\ R^{-5}$.

Les deuxième et troisième termes représentent l'interaction à longue distance.

. Les différents facteurs de proportionnalité sont fonctions des paramètres représentant la position relative des deux molécules ainsi que la distance internucléaire de chacune de celles-ci. La figure 1.8 précise ces paramètres.

. Le tableau I.3 contient quelques paramètres du potentiel utilisé pour l'interaction $N_2 + N_2$.

α	4,0 $\mathring{A}^{-1}$	σ	3,568 $\mathring{A}$
ε	$9{,}73.10^{-3}$ eV	Q_o	$-3{,}27.10^{-26}$ ués cm^2
R_o	4,0 $\mathring{A}$	Q_1	$3{,}44.10^{-26}$ ués $cm^2\ \mathring{A}^{-1}$
$Q(r_i) = Q_o + Q_1\ (r_i - \bar{r}_i)$			

Tableau I.3 - Paramètres du potentiel d'interaction $N_2 + N_2$.

$\bar{r}_i$ est la valeur d'équilibre de r_i, avec i = 1 ou 2.

. La figure 1.9 schématise la forme du potentiel retenu avec quelques paramètres du tableau I.3.

La probabilité de transition entre deux niveaux v et w est calculée en résolvant alors l'équation de Schrödinger. Les sections efficaces sont ensuite obtenues et, en moyennant par une distribution boltzmanienne de l'énergie cinétique ou de rotation, on obtient les coefficients V.V ou V.T en $cm^3.s^{-1}$.

Vu l'existence de 46 niveaux de vibration différents dans l'état fondamental de la molécule N_2, tous les coefficients n'ont pas été calculés par cette méthode mais un nombre suffisant pour permettre de calculer les autres à partir de formules déduites de la théorie SSH modifiée [35].

Une vérification expérimentale ne peut être effectuée que sur le coefficient V.T de la réaction :

$$N_2(1) + N_2(0) \xrightarrow{P^{0,0}_{1,0}} N_2(0) + N_2(0) \qquad (1.59)$$

D'autres calculs ont également été effectués sur ce coefficient de relaxation par Shin [36], l'accord avec Billing et Fisher [34] est excellent. Cela se voit sur la figure 1.10.

Les principales caractéristiques de ces coefficients peuvent être rapidement évoquées.

- Pour les coefficients V.T : ils augmentent en fonction de la température, et surtout, leur croissance est très rapide en fonction du nombre quantique de vibration, c'est à dire lorsque le saut d'énergie de la molécule qui perd un quantum vibrationnel est de plus en plus petit. Ces coefficients sont indiqués dans le tableau I.4 [34].

- Pour les coefficients V.V : ils augmentent aussi en fonction de la température. Ces coefficients présentent un maximum pour un niveau v_{max} qui croît, lui aussi, avec la température. Ceci est notamment vrai pour les $P^{v-1,v}_{1,0}$ comme le montre le tableau I.5 [34].

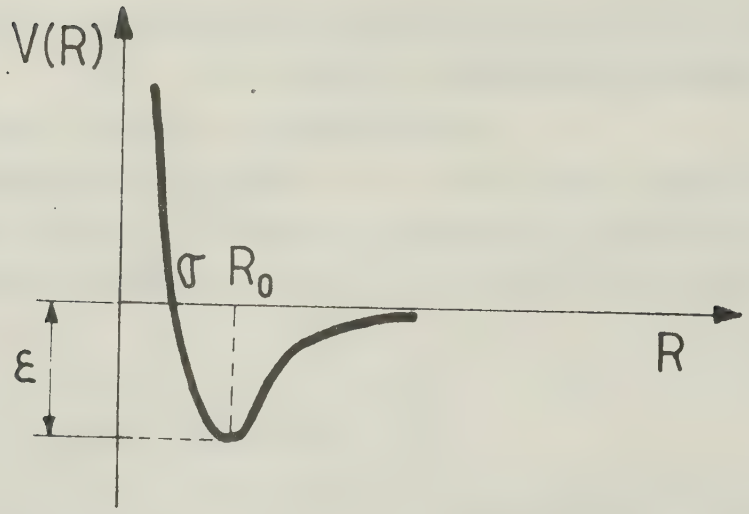


FIGURE 1.9 - Potentiel d'interaction $N_2 + N_2$.

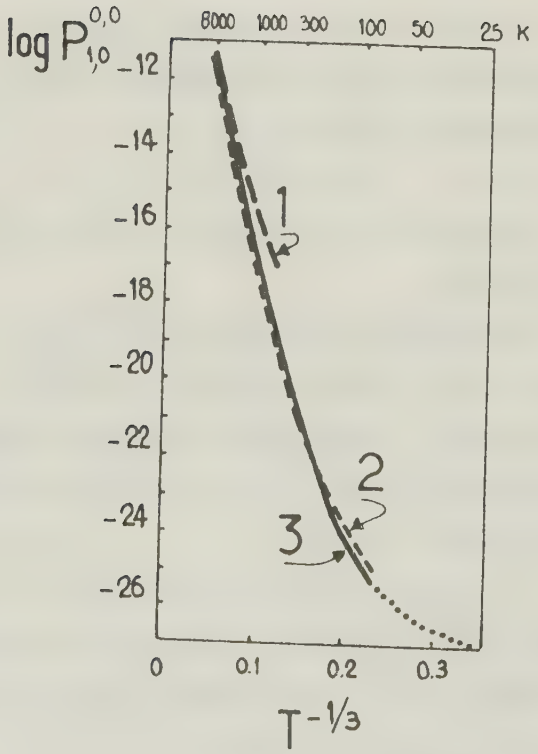


FIGURE 1.10 - Valeurs de $P_{1,0}^{0,0}$.

1 : expériences [37] ; 2 : calculs [34] ; 3 : calculs [36].

T	v=1	v=2	v=3	v=4	v=5	v=6	v=7	v=8	v=9	v=20	
200	2.0	4.2	6.2	9.0	12	17	22	32	42	1200	$\times 10^{-22}$
300	0.8	1.8	3.1	5.0	7.4	11	16	26	38	1600	$\times 10^{-21}$
400	0.6	1.5	2.6	4.7	7.4	11	17	25	37	1400	$\times 10^{-20}$
500	0.4	0.9	1.7	3.0	4.7	7.1	10	15	22	780	$\times 10^{-19}$
700	0.7	1.6	3.0	4.9	7.6	11	17	24	33	1300	$\times 10^{-18}$
1000	1.1	2.6	4.7	7.7	12	17	25	34	47	1900	$\times 10^{-17}$
1500	2.2	5.3	9.3	15	21	30	42	57	75	1800	$\times 10^{-16}$
2000	2.0	4.6	7.8	12	17	24	32	41	54	650	$\times 10^{-15}$
ΔE (cm^{-1})	2330.7	2301.7	2273.1	2244.3	2215.6	2187.0	2158.3	2129.8	2101.2	1790.4	

Tableau I.4 - Coefficients V.T exprimés en $cm^3.s^{-1}$ pour les transferts $N_2(v) + N_2(o) \rightarrow N_2(v-1) + N_2(o)$ en fonction de la température.

La colonne de droite indique la puissance de 10 de la ligne correspondante.

T	v=1	v=2	v=3	v=4	v=5	v=6	v=7	v=8	v=9	v=20	
200	4.2	8.6	11	14	14	15	14	12	10	0.55	$\times 10^{-15}$
300	0.9	1.8	2.3	2.7	3.0	3.2	3.2	2.9	2.5	0.27	$\times 10^{-14}$
400	1.4	2.7	3.5	4.2	4.6	5.1	5.2	5.0	4.6	0.81	$\times 10^{-14}$
500	1.8	3.6	4.8	5.7	6.3	7.1	7.4	7.4	7.2	1.8	$\times 10^{-14}$
700	2.9	5.6	7.8	9.3	11	12	13	14	14	5.8	$\times 10^{-14}$
1000	4.9	9.7	14	17	20	22	24	26	28	17	$\times 10^{-14}$
1500	0.9	1.8	2.7	3.4	3.9	4.5	4.9	5.4	5.8	5.0	$\times 10^{-13}$
2000	1.5	2.9	4.3	5.4	6.4	7.3	8.1	8.8	9.4	9.9	$\times 10^{-13}$
ΔE (cm^{-1})	0	29.0	57.6	86.4	115.1	143.7	172.4	200.9	229.5	540.3	

Tableau I.5 - Coefficients V.V exprimés en $cm^3.s^{-1}$ pour les transferts $N_2(1) + N_2(v-1) \rightarrow N_2(0) + N_2(v)$ en fonction de la température.

- L'autre remarque très importante à faire dans le cas de l'azote est que les coefficients V.V sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux coefficients V.T.

- Il a également été calculé des coefficients prenant en compte un échange de 2 quanta vibrationnels. Dans les basses et moyennes températures - T < 1500 K -, domaine qui nous intéresse, on peut négliger ce processus.

- Pour être complet, il faut préciser que dans le modèle de M. Capitelli les coefficients V.T des réactions concernant les atomes N ont été pris égaux à ceux concernant les molécules N_2.

Tous les coefficients sont ainsi explicités.

On peut alors résoudre le système des 46 équations différentielles couplées avec l'équation de Boltzmann pour calculer l'évolution temporelle de la distribution vibrationnelle de $N_2(X)$, ainsi que de la fonction de distribution $f(\varepsilon)$.

I.3 - QUELQUES RESULTATS THEORIQUES

L'intégration du système d'équations permet simultanément de décrire l'évolution de N_v et de la fonction de distribution en énergie des électrons (f.d.e.). Cette intégration est effectuée en prenant les conditions initiales suivantes : toutes les molécules d'azote sont sur le niveau v = 0 de l'état fondamental $X\ {}^1\Sigma_g^+$ et la f.d.e. est celle de Nighan [14], correspondant donc à un gaz moléculaire froid.

Quelques résultats sont représentés sur les figures 1.11 à 1.13.

On peut faire quelques commentaires.

La f.d.e., à E/N fixé (figure 1.11), évolue à cause de l'évolution propre de la distribution vibrationnelle N_v et à cause de la présence d'atomes neutres due à la dissociation. Cette évolution est particulièrement visible dans la région de la queue de la f.d.e., donc aux plus hautes énergies. L'augmentation avec le temps du nombre d'électrons de cette queue est due aux chocs superélastiques sur les molécules vibrationnellement excitées.

Liée à cette évolution est l'évolution propre de la distribution vibrationnelle de $N_2(X,v)$ (figures 1.12, 1.13). Cette distribution est dans un état de fort déséquilibre. On peut distinguer trois parties, et à

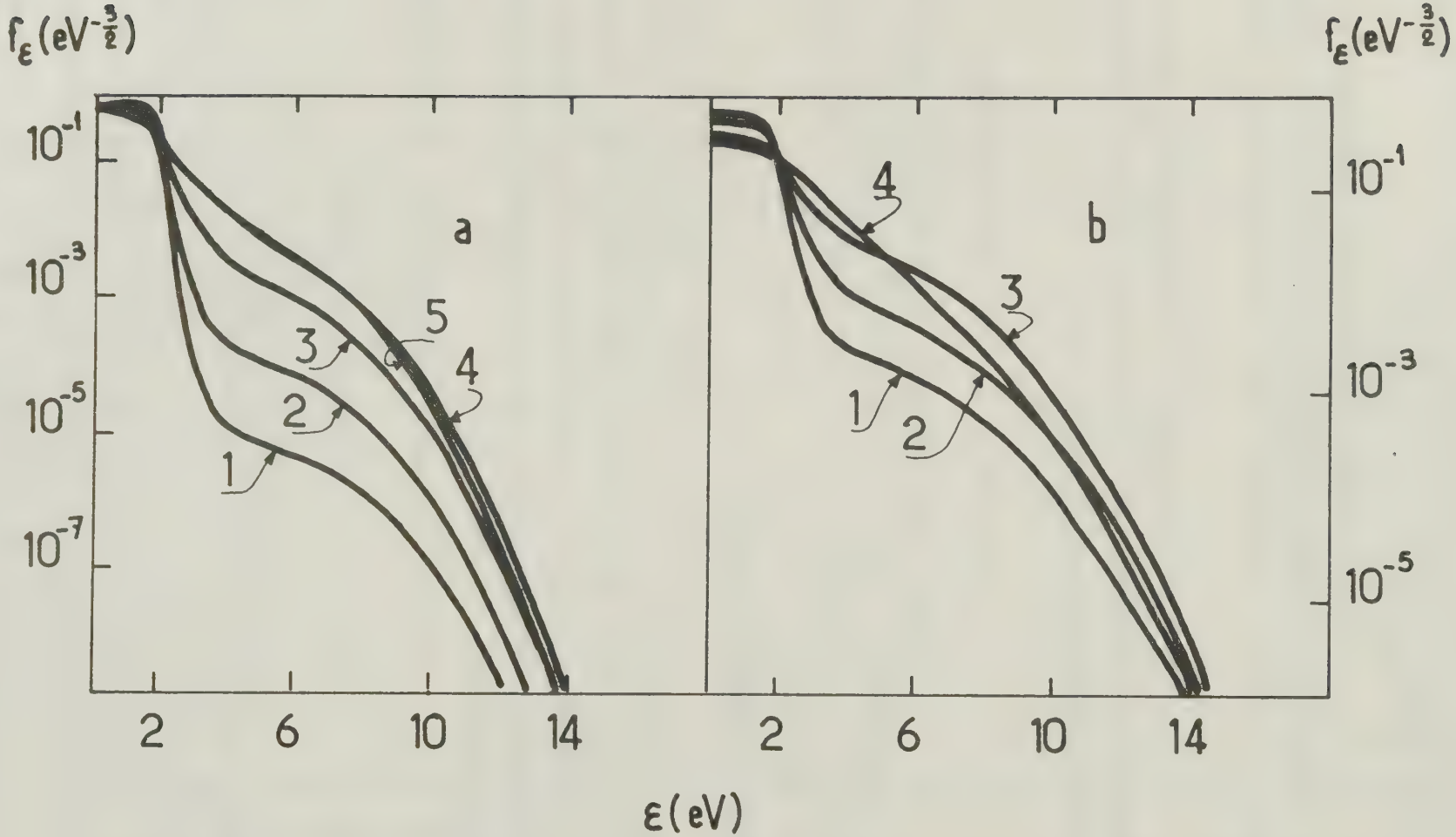


FIGURE 1.11 - Fonction de distribution en énergie des électrons ($n_e = 10^{11}$ cm^{-3}, T = 500 K, p = 5 Torr). a : E/N = 3.10^{-16} V.cm^2 ; b : E/N = 6.10^{-16} V.cm^2 (1 : 0 s ; 2 : 6.10^{-4} s ; 3 : 5.10^{-3} s ; 4 : 5.10^{-2} s ; 5 : 10^{-1} s).

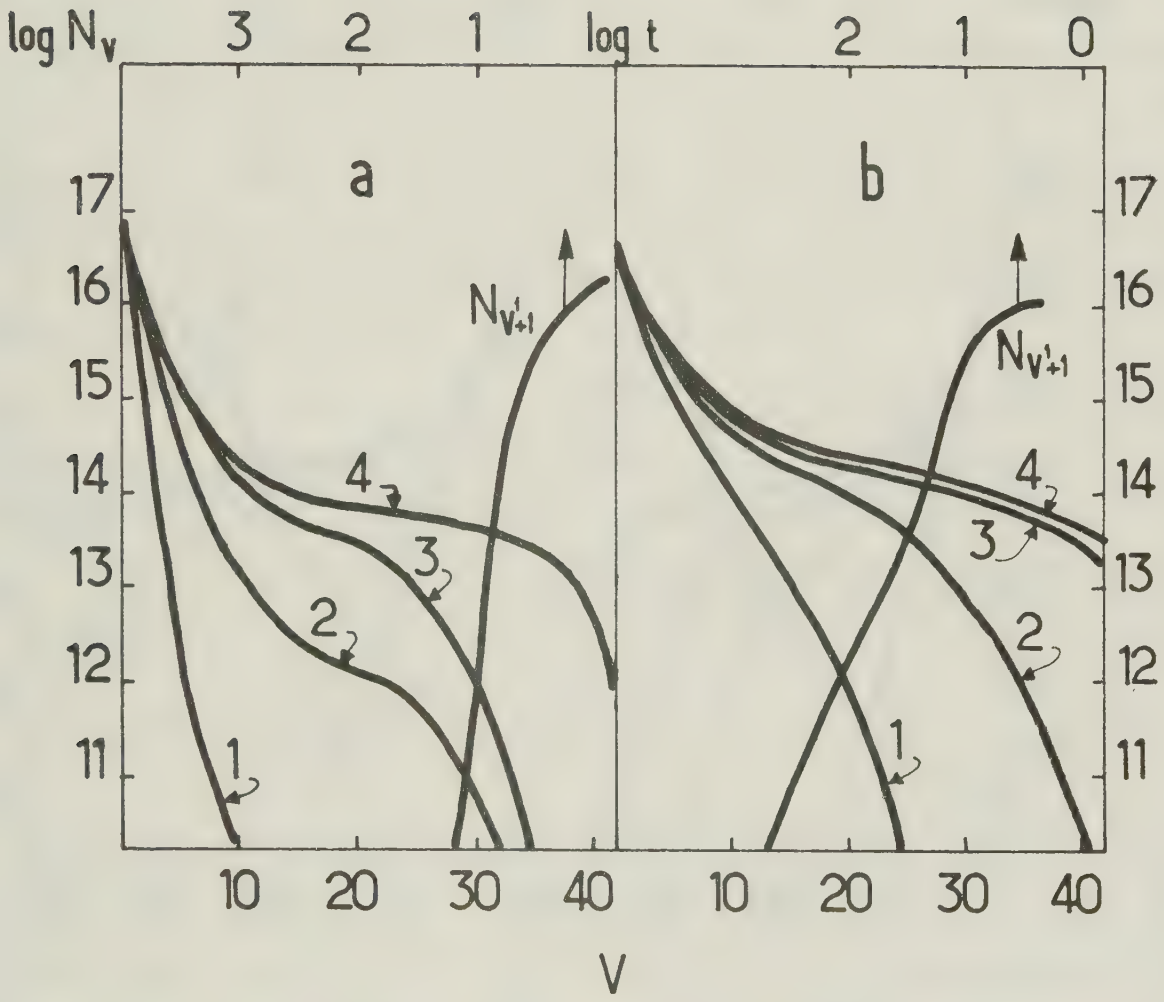


FIGURE 1.12 - Distribution $N_2(X,v)$ ($E/N = 3.10^{-16} V.cm^2$, T=500 K, p=5 Torr)

- a : $n_e = 10^{10} cm^{-3}$ (1 : $1,5.10^{-3}$s ; 2 : $6,5.10^{-2}$s ; 3 : $8,5.10^{-2}$s ; 4 : 1.10^{-1}s)
- b : $n_e = 10^{11} cm^{-3}$ (1 : 5.10^{-3}s ; 2 : $1,5.10^{-2}$s ; 3 : $4,5.10^{-2}$s ; 4 : 1.10^{-1}s)

et densité $N_{V'+1}$ d'azote atomique en fonction de t.

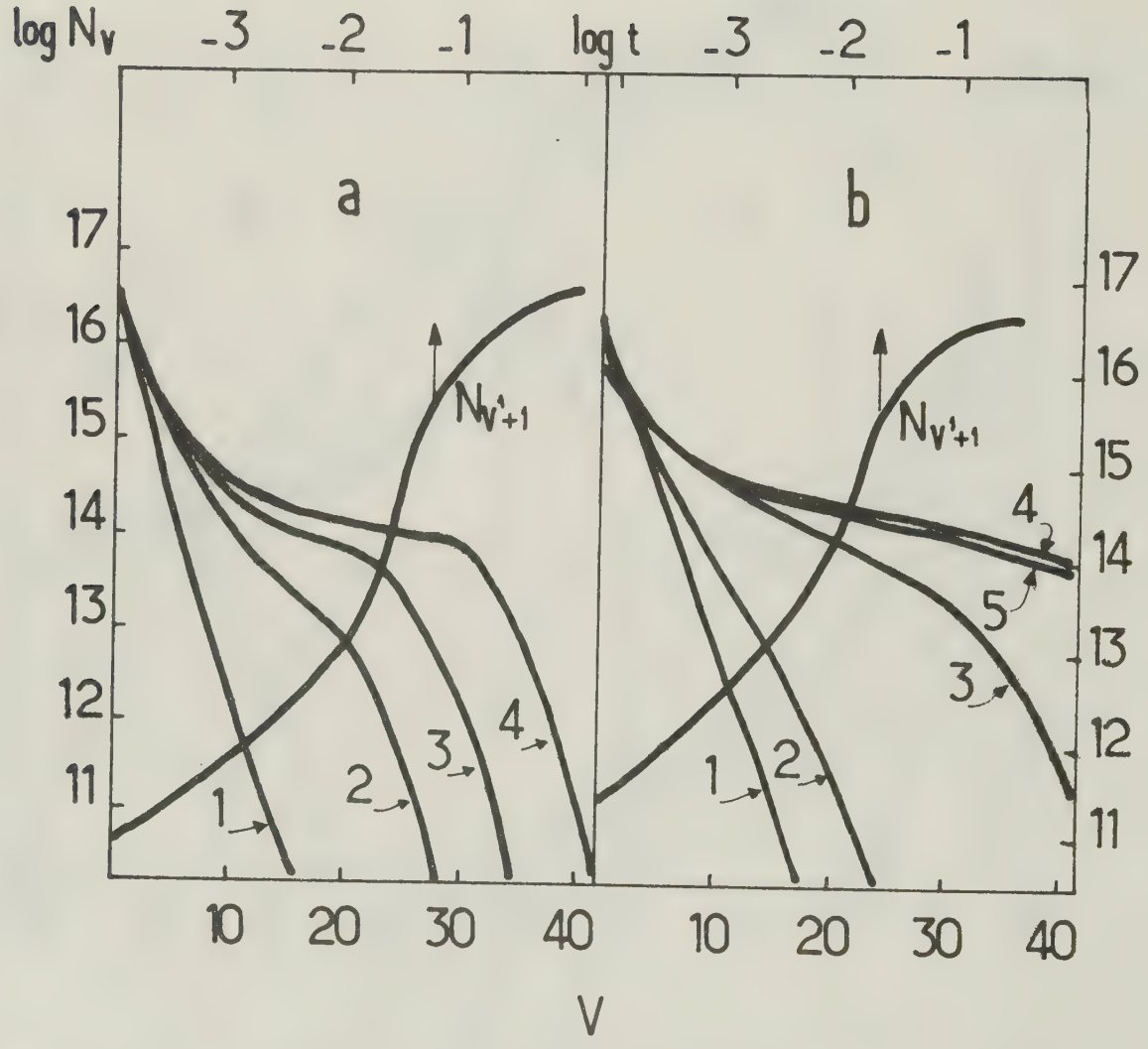


FIGURE 1.13 - Distribution $N_2(X,v)$ ($E/N = 6.10^{-16}$ V.cm^2, T=500 K, p=5 Torr).

- a : $n_e = 10^{10}$ cm^{-3} (1 : $3{,}5.10^{-3}$ s ; 2 : 1.10^{-2} s ; 3 : $1{,}5.10^{-2}$ s ; 4 : 2.10^{-2} s)
- b : $n_e = 10^{11}$ cm^{-3} (1 : 7.10^{-4} s ; 2 : $1{,}5.10^{-3}$ s ; 3 : 5.10^{-3} s ; 4 : $1{,}5.10^{-2}$ s ; 5 : $6{,}5.10^{-2}$ s)

et densité $N_{V'+1}$ d'azote atomique et fonction de t.

chacune d'entre elles, on peut associer un mécanisme dominant. Les plus bas niveaux, environ une dizaine, sont peuplés par excitation électronique du niveau fondamental et de ceux qui leur sont inférieurs. On peut rapprocher cette distribution d'une distribution de Treanor [38]. Ensuite, les chocs V.V. entre ces niveaux peuplent les niveaux supérieurs. Dans cette région, la plus importante de la distribution, les échanges quasi-résonnants entre les niveaux voisins sont dominants : la distribution accuse la forme d'un plateau. Ce plateau s'étend jusqu'à un niveau assez élevé. La troisième région présente une nette décroissance de population. Ceci est dû aux chocs V.T. : l'énergie vibrationnelle est transformée en énergie cinétique ou de rotation ; la distribution semble suivre alors une loi de Boltzmann à la température du gaz. Il est à remarquer que cette dernière région est peu étendue car les coefficients V.T. sont si faibles par rapport aux coefficients V.V. que les effets des chocs V.T. ne se font sentir qu'à des niveaux v élevés (voir tableaux I.2, I.3). La dissociation joue également un rôle non négligeable dans cette partie. La figure 1.14 résume ce qui vient d'être dit.

Il est également intéressent de suivre l'évolution de certaines quantités dépendant de la f.d.e. Nous nous intéressons en particulier aux coefficients d'excitation électronique et à la constante d'ionisation.

La figure 1.15, d'après [10], représente l'évolution du coefficient global d'excitation des niveaux A,B,C, selon la réaction :

$$N_2(X) + e \rightarrow N_2(Y) + e \qquad Y = A,B,C \tag{1.60}$$

La figure suivante (1.16), tirée de [12], représente les coefficients d'excitation de ces mêmes niveaux, en fonction du niveau (X,v) de départ - v = 0-20 pour A et B, v = 0-15 pour C. La forme et l'évolution de ces coefficients reflètent la forme des sections efficaces correspondantes (voir figure 1.2) et l'évolution de la fonction de distribution ; en effet, ces coefficients s'expriment selon la formule 1.20, leur croissance est due aux collisions superélastiques et leur décroissance au processus de dissociation.

La figure 1.17, d'après [12], représente la constante d'ionisation calculée selon deux hypothèses. La première hypothèse est l'ionisation directe par choc électronique à partir de toute la distribution $N_2(X,v)$:

$$N_2(X,v) + e \rightarrow N_2^+ + e \tag{1.61}$$

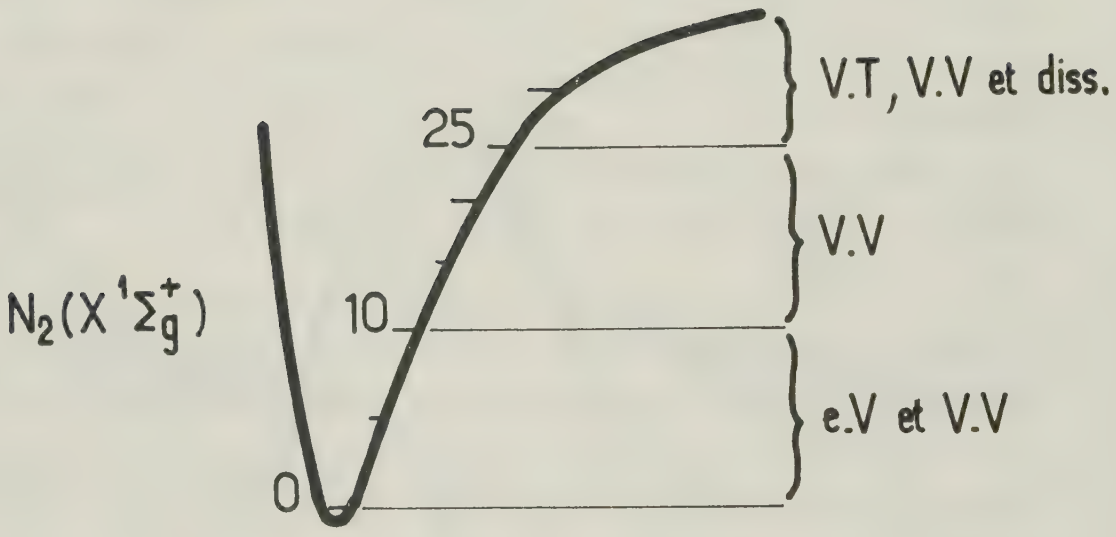


FIGURE 1.14 - Résumé des processus dominants controlant la distribution $N_2(X,v)$.

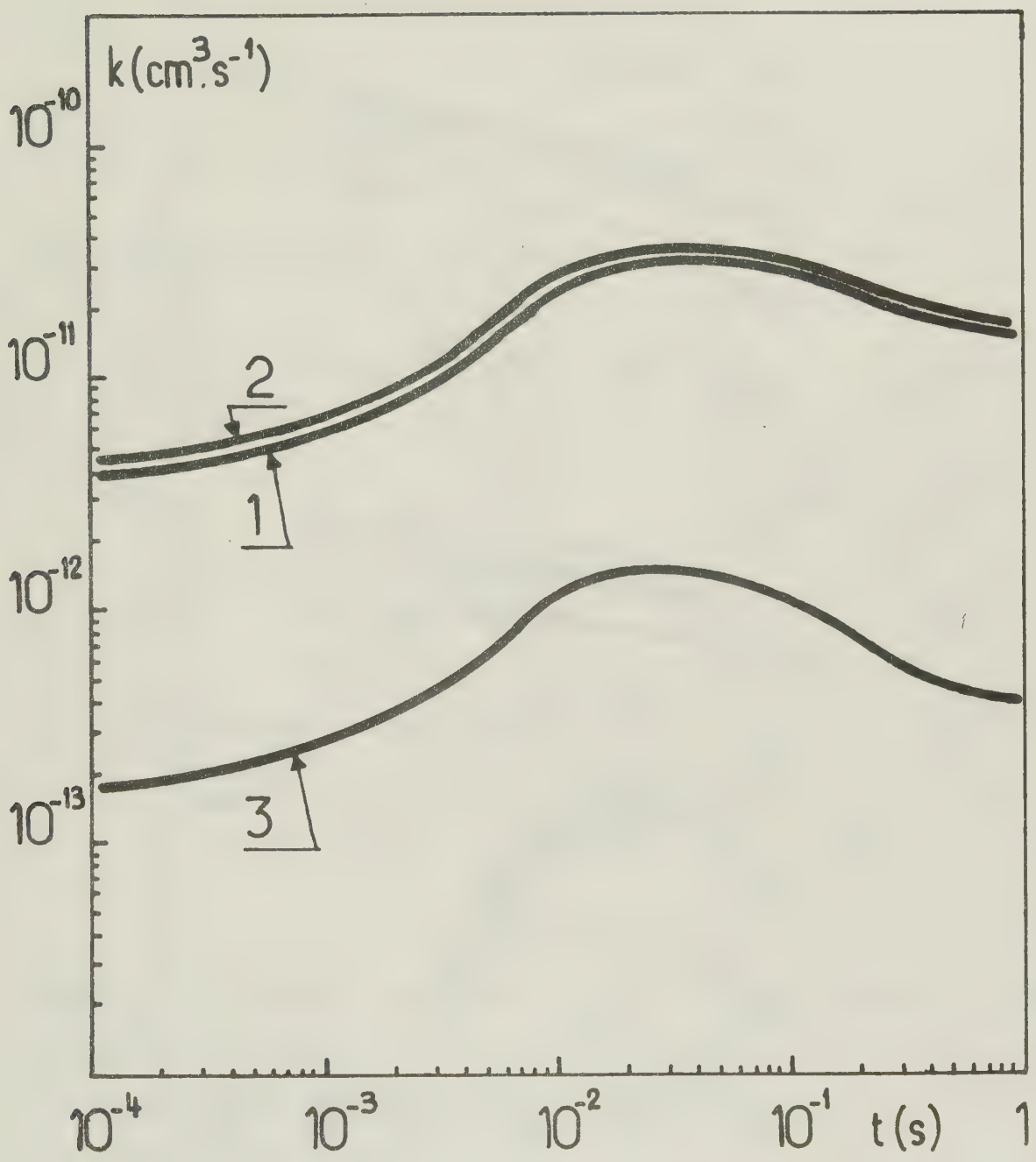


FIGURE 1.15 - Coefficient global d'excitation des niveaux A (courbe 1), B (courbe 2) et C (courbe 3).

($E/N = 6.10^{-16}$ V.cm^2, T = 500 K, p = 5 Torr, $n_e = 10^{10}$ cm^{-3}).

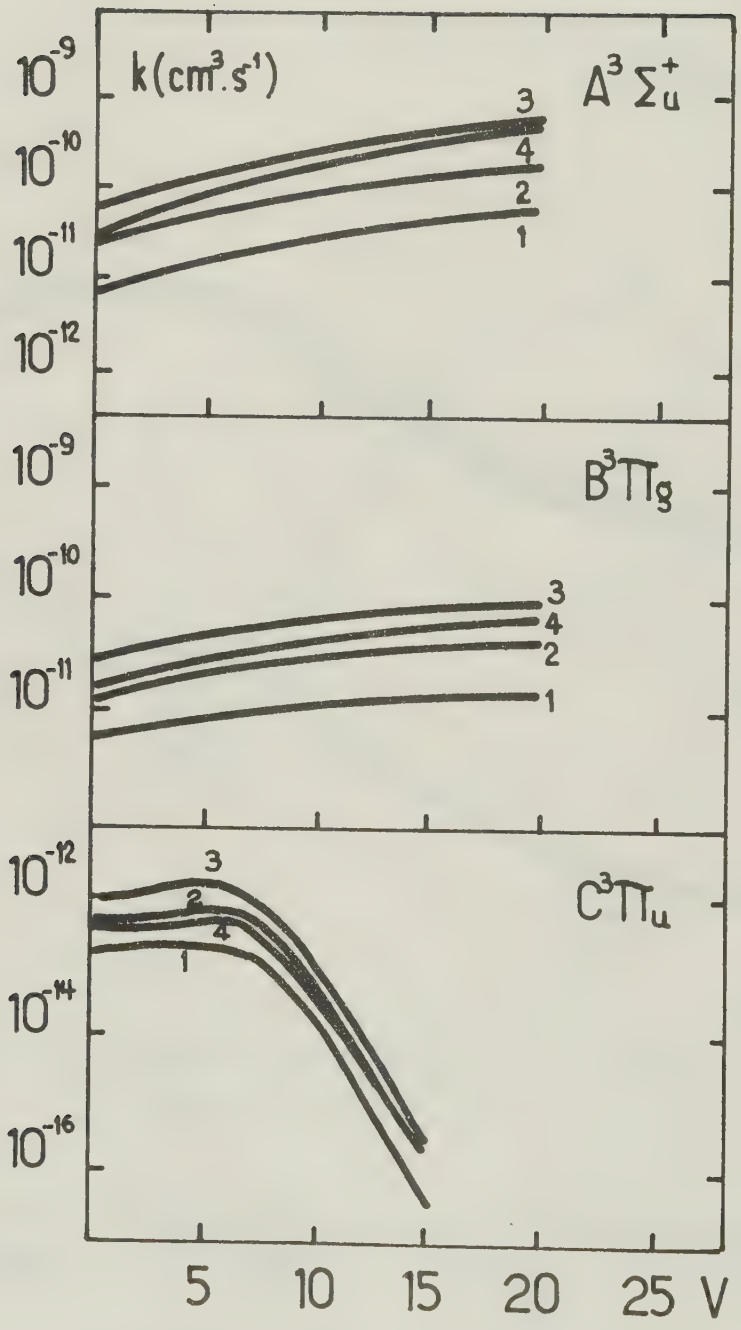


FIGURE 1.16 - Coefficient d'excitation des niveaux A, B et C en fonction du niveau (X,v) de départ ($E/N = 6.10^{-16}$ V.cm^2, T = 500 K, p = 5 Torr, $n_e = 10^{11}$ cm^{-3}).

1 : 0 s ; 2 : 6.10^{-4} s ; 3 : 5.10^{-3} s ; 4 : 5.10^{-2} s.

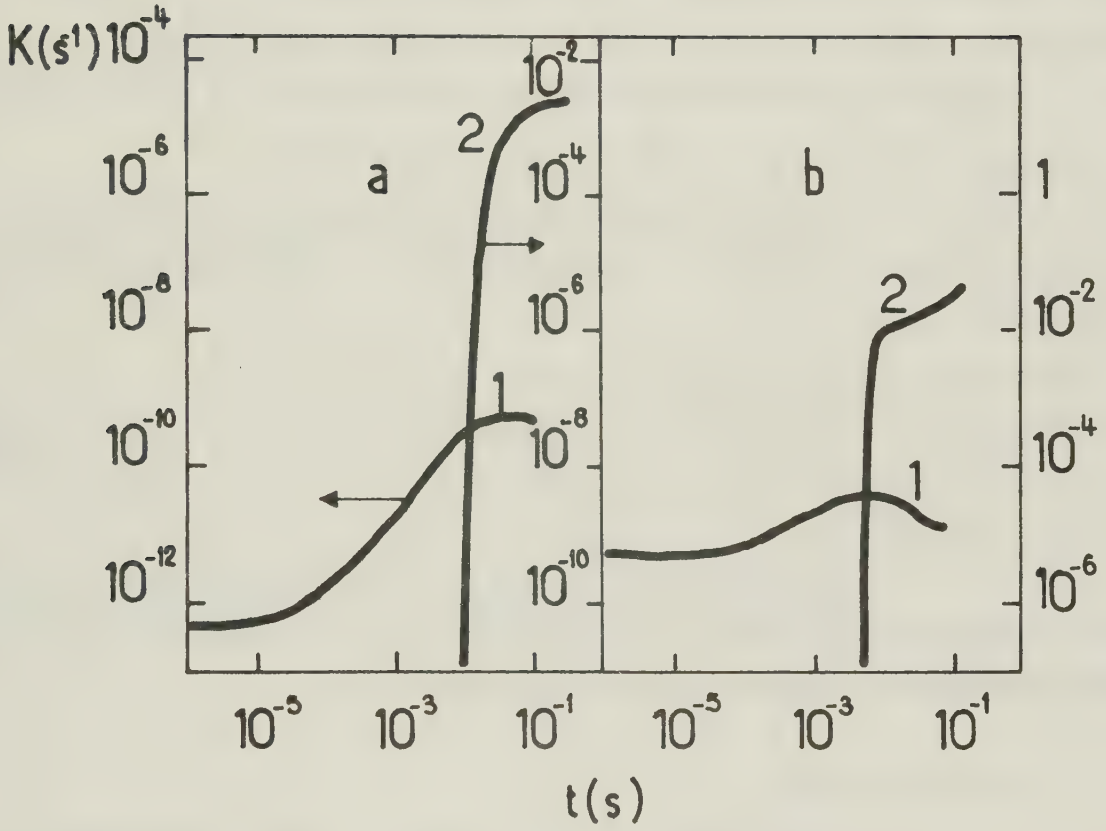


FIGURE 1.17 - Constante d'ionisation ($n_e = 10^{11}$ cm^{-3}, T = 500 K, p = 5 Torr).
a : E/N = 3.10^{-16} V.cm^2 ; b : E/N = 6.10^{-16} V.cm^2 .

(1 : ionisation par choc électronique à partir de $N_2(X,v)$;
2 : ionisation par choc V.V.).

On somme sur tous les états électroniques de l'ion envisagés.

Si le coefficient d'ionisation à partir d'un niveau v de X est $k_I(v)$, la constante d'ionisation (en s^{-1}) est :

$$K_I = n_e \frac{\sum_v N_v \, k_I(v)}{\sum_v N_v} \qquad (1.62)$$

La deuxième hypothèse est l'ionisation de la molécule par le processus suivant :

$$N_2(v) + N_2(w) \rightarrow N_2^+ + e + N_2 \quad \text{avec} \quad v,w \geqslant 32 \qquad (1.63)$$

Le coefficient d'une telle réaction est pris égal à : $k_{II}(500\ K) = 3{,}4.10^{-16}\ cm^3.s^{-1}$ d'après Polak et al.[39]. La constante d'ionisation est alors :

$$K_{II} = \frac{\sum_v \sum_w N_v \, N_w \, k_{II}}{\sum_v N_v} \qquad (1.64)$$

Les résultats de la figure 1.17 reflètent donc l'évolution de la distribution vibrationnelle $N_2(X,v)$. Il faut aussi remarquer que le second mécanisme envisagé semble plus efficace (courbes 2).

I.4 - LIMITES DU MODELE

Pour terminer la présentation du modèle cinétique de M. Capitelli, nous pouvons faire quelques remarques sur les approximations utilisées et les limites éventuelles qu'elles entrainent pour la validité du modèle.

- L'approximation de l'anisotropie de la fonction de distribution limitée au premier ordre est justifiée par le fait que la fréquence de collision électronique pour le transfert de la quantité de mouvement est beaucoup plus grande que la fréquence de collision électronique pour l'excitation électronique [13,14]. Cela se voit rapidement sur la figure 1.5 en comparant les différentes sections efficaces concernées.

- Le choix des sections efficaces d'excitation électronique est de grande importance sur la f.d.e. Les résultats obtenus avec les sections efficaces mesurées expérimentalement par Cartwright et al. [22], sans distinguer les niveaux v de départ, diffèrent de ceux obtenus avec les sections calculées par Cacciatore et al. [12], qui précisent les différents niveaux vibrationnels de départ. Cela concerne la queue de la f.d.e. Ce choix intervient, alors doublement, sur le calcul des coefficients d'excitation électronique qui dépendent d'une part de la forme de la f.d.e. et d'autre part des sections efficaces en jeu. En outre, la figure 1.16 montre qu'il faudrait considérer les niveaux (X,v > 20) pour mieux calculer l'excitation des niveaux A et B. Il est à remarquer que, par contre, ce choix n'influence pas la distribution vibrationnelle $[N_2(X,v)]$ qui dépend essentiellement du corps de la f.d.e.

- En ce qui concerne ces états, le modèle ne considère pas les chocs V.V. entre deux états électroniques différents, et notamment le cas où l'un des deux états est le fondamental. Ceci pourrait modifier la distribution N_v.

- Enfin, le phénomène de recombinaison de deux atomes neutres est mal pris en compte. La recombinaison n'a lieu, dans le modèle, que sur le niveau le plus élevé de l'état fondamental, $N_2(X,45)$. Or, il est bien connu que la recombinaison a lieu sur les états A $^3\Sigma_u^+$ et B $^3\Pi_g$ entre autres [40]. Le fait de ne pas considérer ceci peut, lorsqu'il existe une forte dissociation, entrainer des incertitudes sur la cinétique des états excités.

CHAPITRE II

MONTAGE EXPERIMENTAL ET MESURES DES PARAMETRES DU PLASMA

Le but étant d'étudier la relaxation temporelle des espèces excitées de l'azote moléculaire (y compris les espèces moléculaires ioniques), la méthode d'investigation retenue a été la spectroscopie d'émission.

Afin d'avoir accès à des temps suffisamment longs et significatifs, une décharge longue en écoulement, fonctionnant en continu, a été réalisée. La colonne positive occupe tout l'espace.

II.1 - DESCRIPTION DE LA DECHARGE

Deux électrodes froides sont placées sur un tube à 130 centimètres l'une de l'autre, comme indiqué sur la figure 2.1. On a choisi des électrodes cylindriques (diamètre : 12 mm, longueur : 60 mm) en nickel chromé, pouvant débiter un courant électrique de 100 mA.

Le tube utilisé est en pyrex, de diamètre intérieur 20 mm et extérieur 24 mm.

L'azote choisi pour les expériences est de haute pureté (qualité N 60 de l'Air Liquide) dont les impuretés principales sont l'argon (< 3 p.p.m.) et la vapeur d'eau (< 1 p.p.m.).

L'injection du gaz est règlée par une microfuite qui a été étalonnée, avec en amont de celle-ci une pression maintenue à 1800 Torr pendant toutes les expériences.

La pression est mesurée en fin de décharge par une jauge Pirani (Alcatel type API), étalonnée pour l'azote pur, fonctionnant de 10^{-2} à 10^{2} Torr.

Le débit est mesuré par un débitmètre thermique (MKS Baratron) calibré pour l'azote dans la gamme de 100 à 5000 centimètres cubes par seconde, ramenés dans les conditions normales (760 Torr et 273 K).

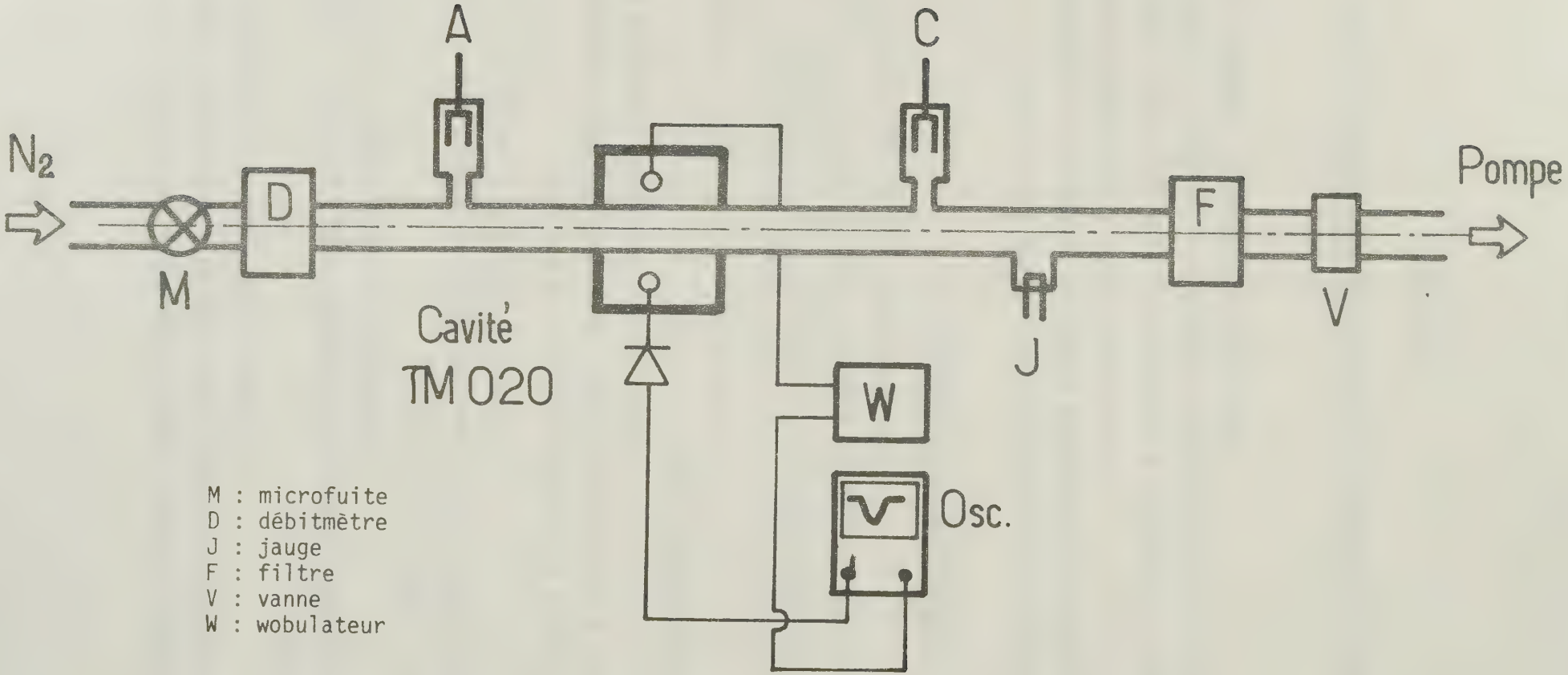


FIGURE 2.1 - Montage expérimental.

Le gaz est pompé par une pompe primaire Alcatel à deux étages et de débit 60 m^3/heure, à travers un filtre à tamis moléculaire piégeant les vapeurs d'huile de la pompe.

Le gaz est injecté du côté de la haute tension qui est appliquée à l'anode ; la cathode étant reliée à la masse.

L'alimentation utilisée est une alimentation de puissance Sorensen capable de débiter jusqu'à 125 mA sous une tension de 12 kV, soit 1,5 kVA. Elle est régulée en courant.

Le courant est mesuré directement grâce à une petite résistance de 10 ohms placée en série avec la décharge, entre la cathode et la masse ; un voltmètre numérique donnant la tension aux bornes de cette résistance.

II.2 - MESURE DE LA DENSITE DES ELECTRONS DU PLASMA

II.2.1 - Principe

Cette densité est mesurée par la technique des cavités hyperfréquences [41].

La cavité est placée autour du tube à décharge de telle sorte que la colonne positive soit placée suivant l'axe de la cavité.

Le principe est basé sur le fait que l'introduction d'un plasma dans une cavité équivant à une variation de la conductivité à l'intérieur de celle-ci. Le champ électrique hyperfréquence est donc perturbé. Le facteur de qualité de la cavité est modifié ainsi que la fréquence de résonance f_o du mode choisi.

La résolution des équations du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité permet de relier le déplacement Δf de la fréquence de résonance à la densité électronique n_e du plasma. Il faut cependant que certaines conditions soient vérifiées. Elles sont précisées dans la suite.

Le calcul doit tenir compte des dimensions relatives de la cavité et du plasma. L'épaisseur du verre (2 mm) est introduite dans le calcul ainsi que la constante diélectrique du pyrex ($\varepsilon = 4,45$). On fait l'hypothèse d'une densité uniforme radialement : on mesure donc en réalité une valeur moyenne radiale.

Pour que le calcul soit valable le champ de la cavité ne doit pas être trop perturbé, donc cette méthode s'applique à des plasmas dont la densité n'est pas très élevée; ce qui correspond aux conditions de nos expériences. On satisfait alors dans ce cas la condition $\frac{\Delta f}{f_o} << 1$ permettant un calcul de perturbation au premier ordre.

L'erreur introduite par les trous percés dans la cavité pour le passage du tube à décharge est inférieure à 10 %, à la condition que le rapport L/R de la cavité soit supérieur à 4 - avec L : longueur de la cavité et R : rayon du plasma (voir figure 2.2). Dans le cas qui nous concerne, L = 93 mm et R = 10 mm, la condition est remplie. De même, on doit avoir le rapport R/R_o - où R_o est le rayon interne de la cavité - compris entre 0,1 et 0,2. Dans notre cas, R_o est égal à 68,5 mm, ce qui donne $R/R_o = 0{,}15$.

On peut alors relier le déplacement Δf au carré de la pulsation plasma, ω_p^2 - donc à la densité n_e - par la relation suivante :

$$\frac{\Delta f}{f_o} = \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 + \nu^2}\,\eta \qquad (2.1)$$

. ω_o est la pulsation hyperfréquence

. ν est la fréquence de collision électronique.

. η est un facteur géométrique dépendant du mode de résonance.

On rappelle que :

$$\omega_p^2 = \frac{n_e\, e^2}{\varepsilon_o\, m} \qquad (2.2)$$

On peut estimer dans le cas qui nous intéresse la valeur de la fréquence de collision électronique qui est donnée par :

$$\nu = N \langle \sigma\, v \rangle \qquad (2.3)$$

On travaille à des densités N de l'ordre de $5.10^{16} cm^{-3}$. La section efficace de transfert de quantité de mouvement σ est de l'ordre de

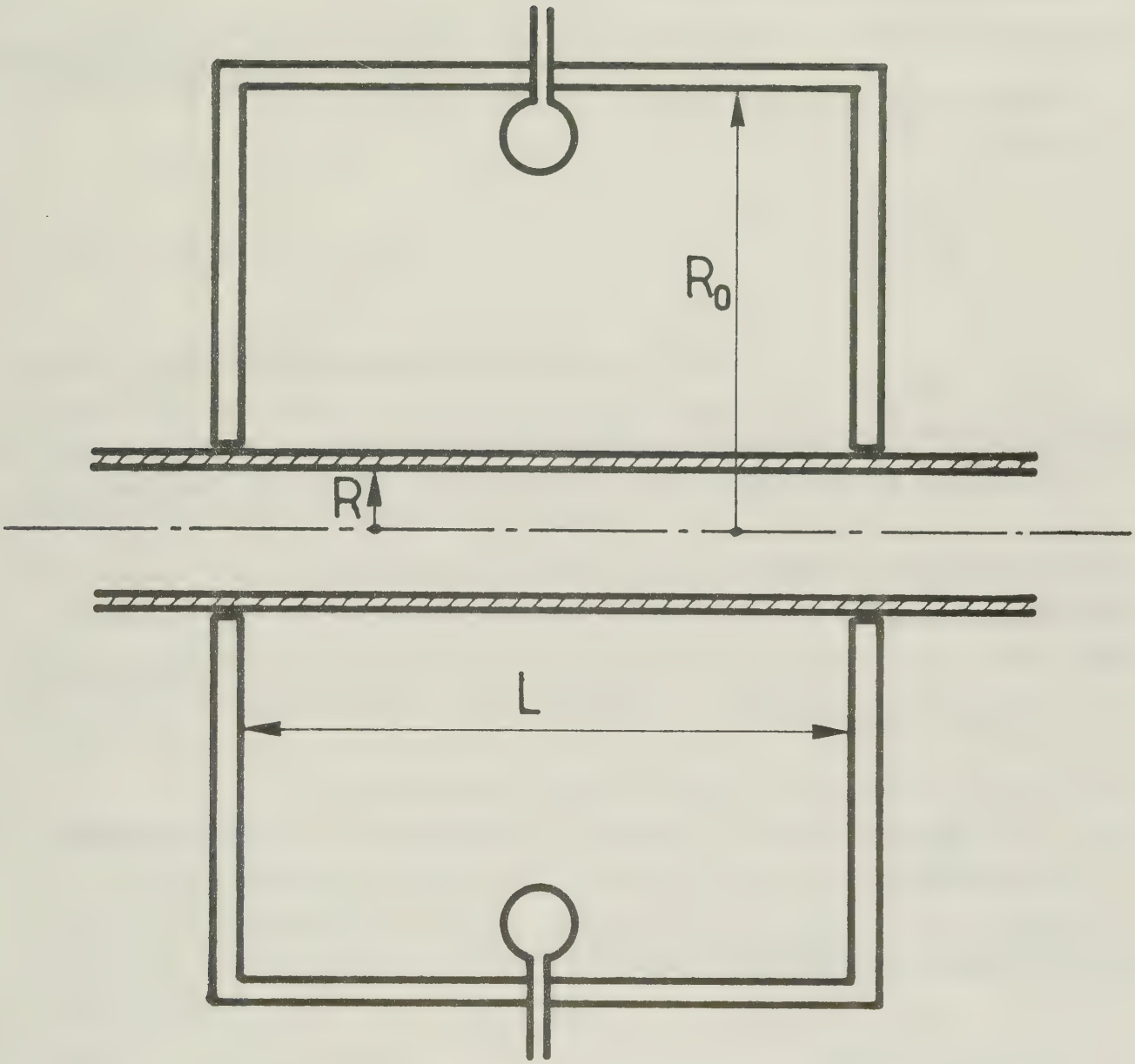


FIGURE 2.2 - Cavité cylindrique utilisée (L = 93 mm, R_o = 68,5 mm, R = 10 mm).

10^{-15} cm^2. D'après Newman et De Temple [21] et Capitelli et al.[10], la vitesse v est comprise entre 5.10^7 et 10^8 $cm.s^{-1}$ dans les conditions de notre expérience. Donc ν est de l'ordre de 2 à 5.10^9 s^{-1}.

Comme nous travaillons aux alentours de 3600 MHz, ω_o est proche de $2{,}25.10^{10}$ s^{-1}.

On peut donc négliger ν^2 devant ω_o^2 - approximation valable seulement dans le cas des faibles pressions ou faibles densités N. Et (2.1) s'écrit :

$$\frac{\Delta f}{f_o} = \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2}\,\eta \qquad (2.4)$$

La densité électronique de notre décharge étant faible - 10^8 à 10^{10} cm^{-3} - , le mode TM_{020} a été choisi. Le champ électrique est alors maximum sur l'axe. Le choix d'un mode TM donne un déplacement Δf plus grand que pour un mode TE, à la même densité. La saturation de Δf intervient pour une densité n_e plus faible que pour les modes TE, ce qui introduit une condition plus restrictive sur le rapport ω_p^2/ω_o^2 ; donc sur les densités maxima accessibles à la mesure.

Ainsi, la condition pour conserver la linéarité entre Δf et n_e avec un mode TM est :

$$\frac{\omega_p^2}{\omega_o^2} \ll 1 \qquad (2.5)$$

alors que cette condition pour un mode TE est :

$$\frac{\omega_p^2}{\omega_o^2} \ll 10 \qquad (2.6)$$

On calcule que pour les conditions de travail qui sont les nôtres, ω_p varie de 1 à 5.10^9 s^{-1}.

La valeur maximale de ω_p étant atteinte pour $n_e = 10^{10} cm^{-3}$, on calcule que $\left(\frac{\omega_p^2}{\omega_o^2}\right)_{\omega_o\ max} \approx 0{,}06$ - ce qui vérifie bien la condition (2.5).

La figure 2.3, tirée de la référence [42], précise le domaine d'utilisation de notre cavité.

La valeur minimale accessible dépend de la largeur de la résonance de la cavité, c'est à dire du coefficient de qualité.

Dans les limites de validité énoncées ci-dessus, pour la cavité utilisée sur le mode TM_{020}, la relation entre la densité électronique n_e et le décalage en fréquence Δf est :

$$n_e = 7.10^8 \, \Delta f \qquad (2.7)$$

avec n_e en cm^{-3} et Δf en MHz.

II.2.2 - Mode opératoire

La cavité accordée sur le mode TM_{020} est excitée, à l'aide d'une antenne, par un mobulateur Hewlett-Packard 692 A dans un domaine de fréquence autour de la fréquence de résonance.

La courbe de réponse en fréquence de la cavité est visualisée sur l'écran d'un oscilloscope dont le balayage horizontal est synchronisé sur le mobulateur ; cette réponse est détectée par un cristal suivi d'une ligne unidirectionnelle empêchant toute réflexion sur l'entrée de l'oscilloscope et la création d'ondes stationnaires.

Le déplacement de la fréquence de résonance est observé immédiatement après l'extinction de la décharge. Le relevé doit être très rapide car le refroidissement du tube entraine une variation de sa constante diélectrique et la fréquence de résonance continue de se déplacer. Il est nécessaire de procéder ainsi pour que la variation Δf mesurée soit due uniquement aux électrons du plasma.

II.2.3 - Résultats et commentaires

Nous avons mesuré la densité électronique en trois endroits de la colonne positive, soient 30 cm après l'anode, 10 cm avant la cathode et dans une position intermédiaire.

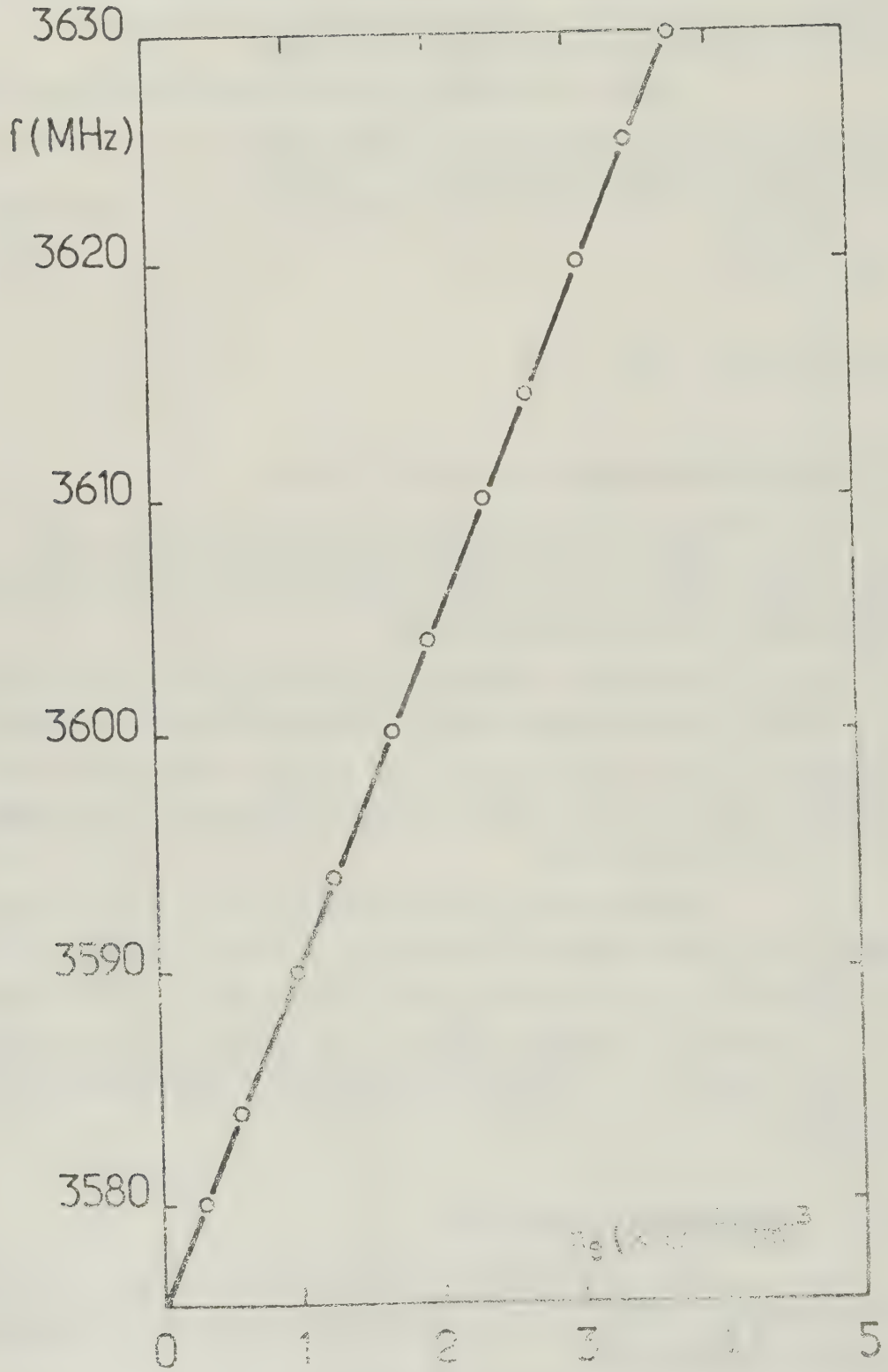


FIGURE 2.3 - Fréquence de résonance de la cavité TM_{020}.

Dans les mêmes conditions de pression et de courant nous n'avons pas observé en ces trois positions de variation de la densité électronique, aux incertitudes sur les mesures près. Ces incertitudes proviennent principalement de l'estimation sur l'oscilloscope du déplacement du pic de la courbe de résonance. Elles sont assez importantes à la pression de 5 Torr ; la courbe de résonance s'élargissant considérablement en présence du plasma - à cause de l'augmentation de la fréquence de collision électronique - il est difficile de repérer le pic.

On peut cependant affirmer que dans notre colonne positive il n'y a pas de gradient de densité électronique. Aussi les courbes que nous présentons sur les figures 2.4 et 2.5 représentent la densité n_e en tout point de la colonne positive.

La figure 2.4 représente la variation de la densité électronique en fonction du courant pour des pressions allant de 0,1 à 2,5 Torr. Les courbes à 3, 4 et 5 Torr ne sont pas représentées. La densité électronique déduite des mesures à ces pressions décroît en fonction de la pression, après être passée par un maximum aux environs de 2,5 Torr comme cela se voit sur la figure 2.5. Sur cette figure 2.5, le fait remarquable est justement cette forme de variation de n_e en fonction de la pression. Cette forme a déjà été obtenue par G. Cernogora [43] en régime de pression statique, alors que nous sommes en régime dynamique (gaz en écoulement).

On peut tenter d'interprêter la forme de la courbe $n_e=f(p)$. Pour cela, nous nous servirons des résultats publiés par Newman et De Temple [21] qui ont calculé la vitesse de dérive des électrons, v_d, en fonction du rapport E/N (E : champ électrique, N : densité de neutres du gaz).

Nous avons tracé la variation de E/N en fonction de I, obtenue expérimentalement (cf. II.3 et II.4), aux trois pressions utilisées (fig. 2.6). Ces résultats mettent en évidence que, pour un courant donné, E/N passe par un minimum lorsque l'on fait varier la pression entre 1,2 et 5 Torr. Comme E/N et la vitesse de dérive des électrons varient dans le même sens, la vitesse de dérive passe elle aussi par un minimum. Comme la densité électronique est donnée par

$$n_e = \frac{J}{v_d\, e} \qquad (2.8)$$

où J est la densité du courant de décharge et e la charge de l'électron,

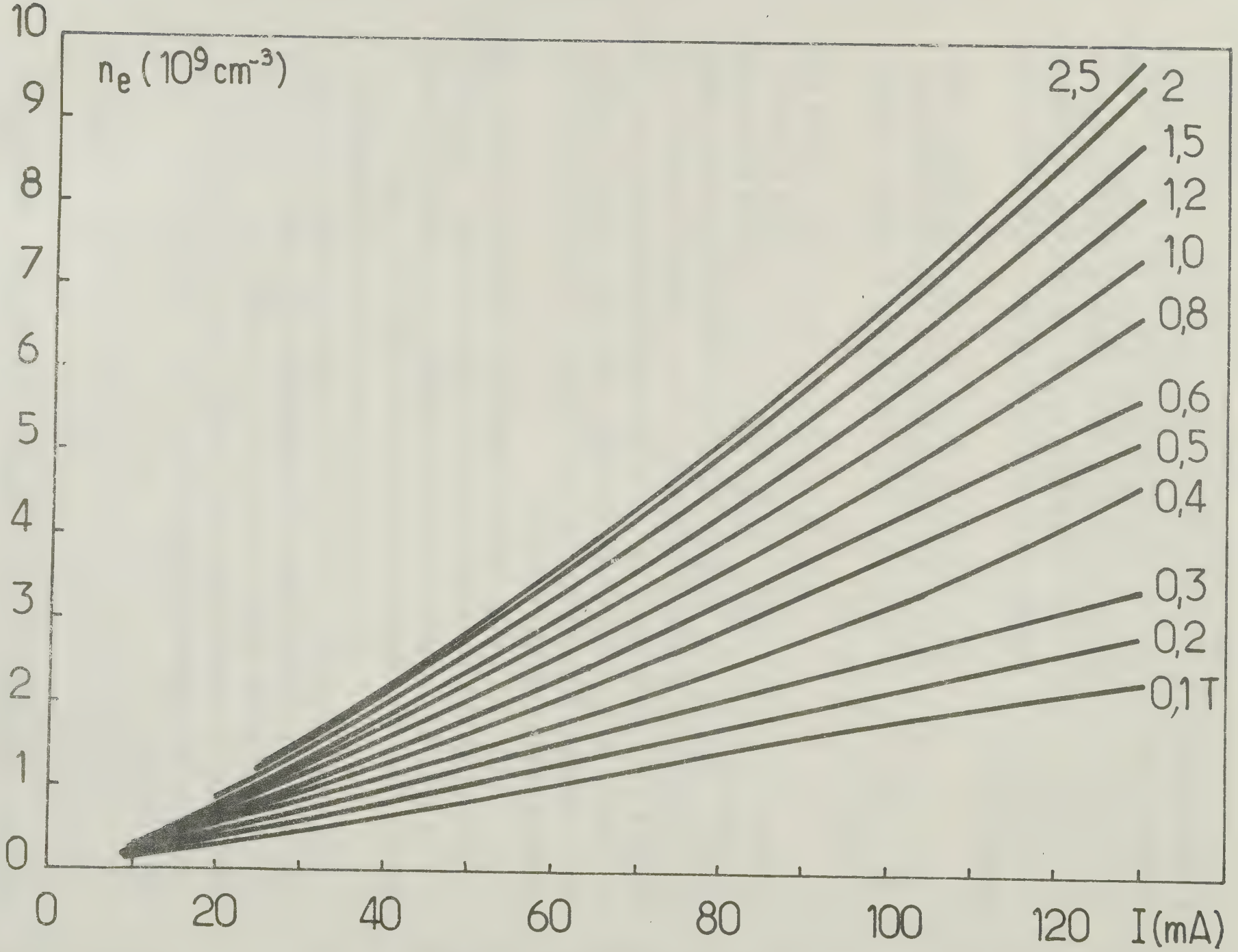


FIGURE 2.4 - Densité électronique.

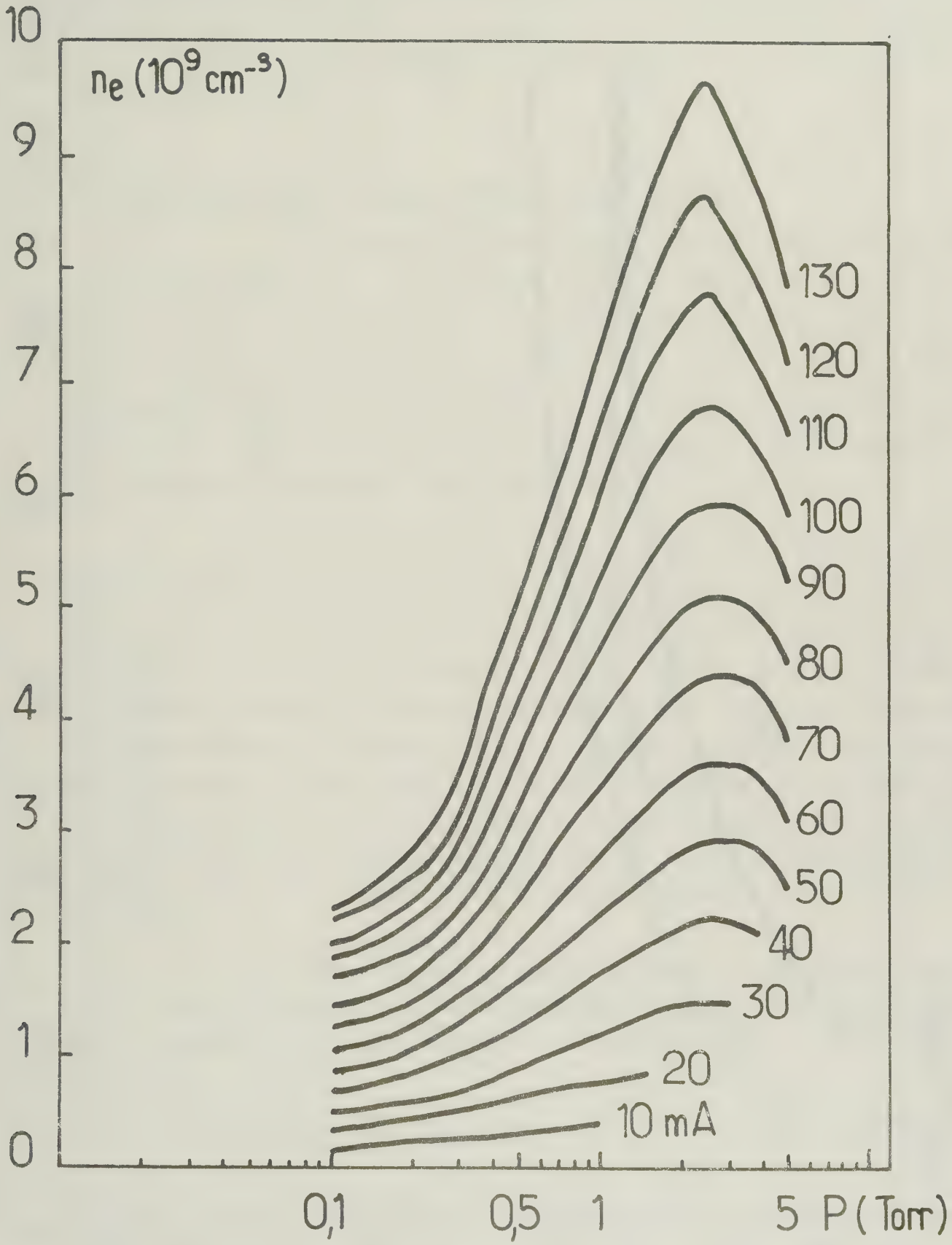


FIGURE 2.5 - Densité électronique en fonction de la pression.

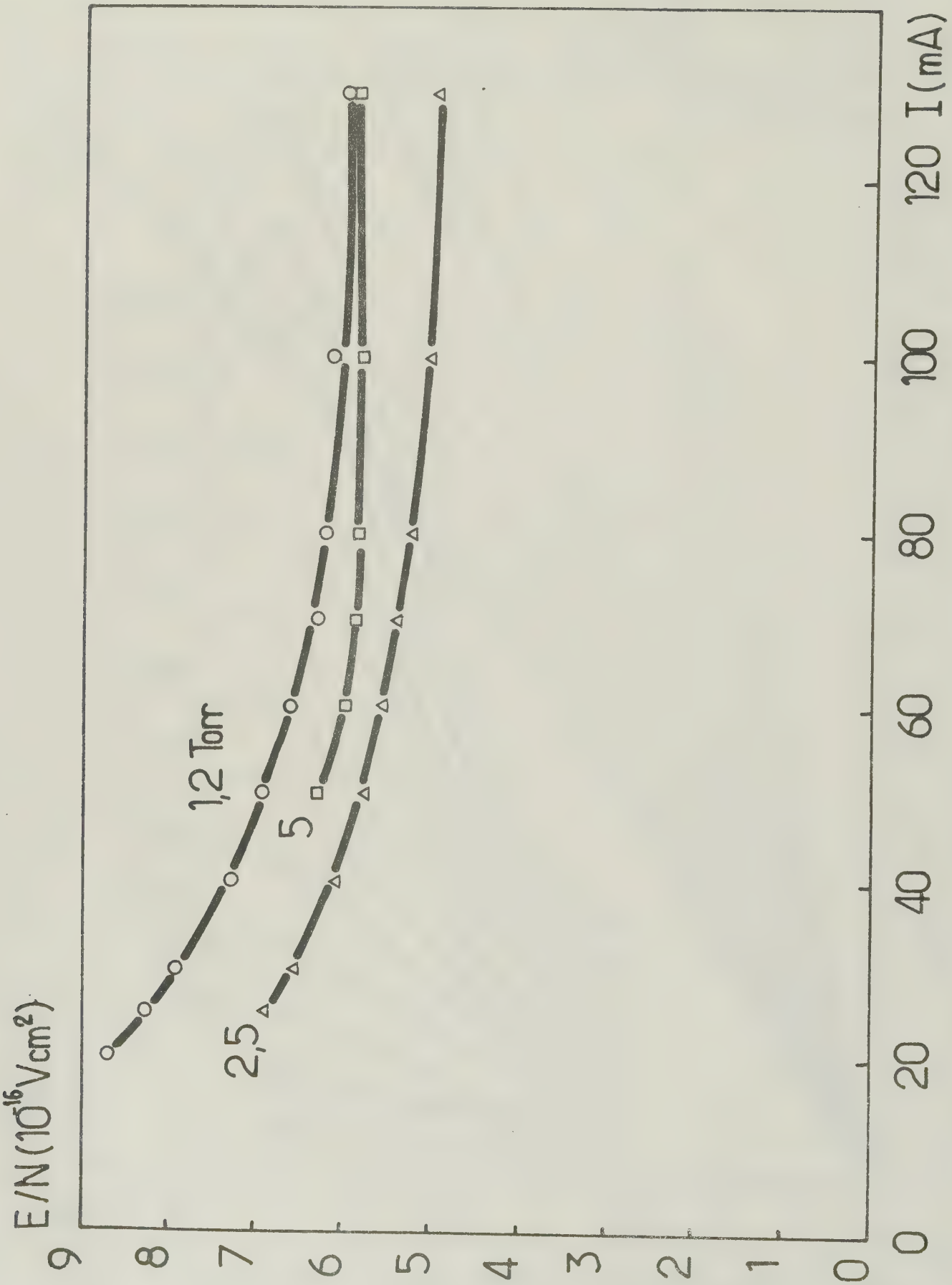


FIGURE 2.6 - Rapport E/N.

nous pouvons affirmer que n_e, à courant de décharge fixé, doit passer par un maximum lorsque l'on fait varier la pression. D'après la figure 2.6, la densité à 2,5 Torr doit être ainsi supérieure à celles à 1,2 et 5 Torr. Ce que nous observons sur la figure 2.5.

II.3 - MESURE DU CHAMP ELECTRIQUE DANS LA COLONNE POSITIVE

Le champ électrique a été mesuré directement tout au long de la colonne positive à l'aide de sondes électrostatiques. Nous avons disposé sur le tube à décharge une série de sondes espacées les unes des autres d'une distance de 100 mm. Ce sont des fils de tungstène de 0,5 mm de diamètre, pénétrant à l'intérieur du tube sur une longueur de 5 mm, soit un demi-rayon. Leur disposition est hélicoïdale : deux sondes consécutives sont décalées d'un angle égal à $\pi/2$ par rapport à l'axe du tube. Nous avons choisi cette distribution pour uniformiser l'écoulement du gaz dans la décharge.

Une sonde haute-tension de très grande impédance (1000 MΩ) branchée sur un voltmètre numérique nous donne directement la différence de potentiel entre deux sondes. L'impédance de grande valeur ne permettant le passage que de courants négligeables (inférieurs au microampère) dans le circuit extérieur relié aux deux sondes électrostatiques, il y a égalité des courants électronique et ionique. Les densités électronique et ionique étant égales dans une colonne positive, et comme la mobilité électronique est plus grande que la mobilité ionique, il faut freiner les électrons et accélérer les ions pour maintenir l'égalité des courants électronique et ionique sur les sondes. Les sondes se polarisent alors à un potentiel flottant qui est négatif par rapport au potentiel plasma. Nous mesurons donc la différence des potentiels flottants entre deux sondes.

Dans le cas d'un gaz où la fonction de distribution est maxwellienne et d'une sonde plane, la différence entre les potentiels flottants (V_f) et plasma (V_p) est égale, d'après A.M. Pointu [44], à :

$$V_f - V_p = - \frac{k\, T_e}{2\, e} \operatorname{Log} \frac{m_i}{2{,}25 m_e} \qquad (2.9)$$

où m_i et m_e sont les masses ionique et électronique et T_e la température électronique.

Un rapide calcul, en prenant T_e de l'ordre de 15000 K, montre que dans le cas de l'azote $V_f - V_p$ serait de l'ordre de -6 V. Mais nous n'avons pas une distribution maxwellienne ; de plus elle évolue d'une sonde à l'autre. Cependant cette variation est très lente comme le montre les calculs (cf. figure 1.11). Entre les deux sondes, la variation $V_f - V_p$ ne peut dépasser 1 volt environ. Or nous mesurons sur des intervalles de 10 cm des différences de potentiel de l'ordre de la centaine de volts au minimum. Nous pouvons alors affirmer que la différence de potentiels flottants, mesurée avec la sonde THT, est égale à la différence des potentiels plasmas, aux incertitudes de mesures près. Nous en déduisons le champ électrique entre les différentes sondes.

La disposition des sondes nous a permis de vérifier que dans une colonne positive le champ électrique est constant. Les résultats sont présentés sur la figure 2.7 pour les trois pressions auxquelles nous avons travaillé (1,2 Torr, 2,5 Torr et 5 Torr), en fonction du courant de la décharge. On remarque que, pour une pression donnée, le champ électrique diminue lorsque le courant augmente.

Cette mesure de E nous permettra de calculer le rapport E/N, où N est la densité de neutres du gaz. C'est, comme nous l'avons vu au chapitre I, une des données indispensables au bilan cinétique dans notre décharge.

II.4 - MESURES DE LA TEMPERATURE ET DE LA VITESSE D'ECOULEMENT DU GAZ

La mesure de la température de la décharge nous permettra, avec d'autres mesures, de préciser de nombreux paramètres de cette décharge dont la connaissance est nécessaire pour la comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs théoriques.

. A partir de la mesure de pression, et en considérant que le gaz est parfait - ce qui est justifié par le fait que nous travaillons aux basses pressions - nous obtiendrons la densité du gaz.

. En mesurant en même temps le débit, et avec les mêmes considérations, nous obtiendrons la vitesse d'écoulement. Cette vitesse sera une vitesse "moyenne", sans tenir compte d'aucune distribution. Elle nous permettra de trouver la correspondance entre les phénomènes que nous observons à des points donnés dans notre décharge et les résultats théoriques, ceux-ci étant calculés en fonction du temps de résidence dans la décharge.

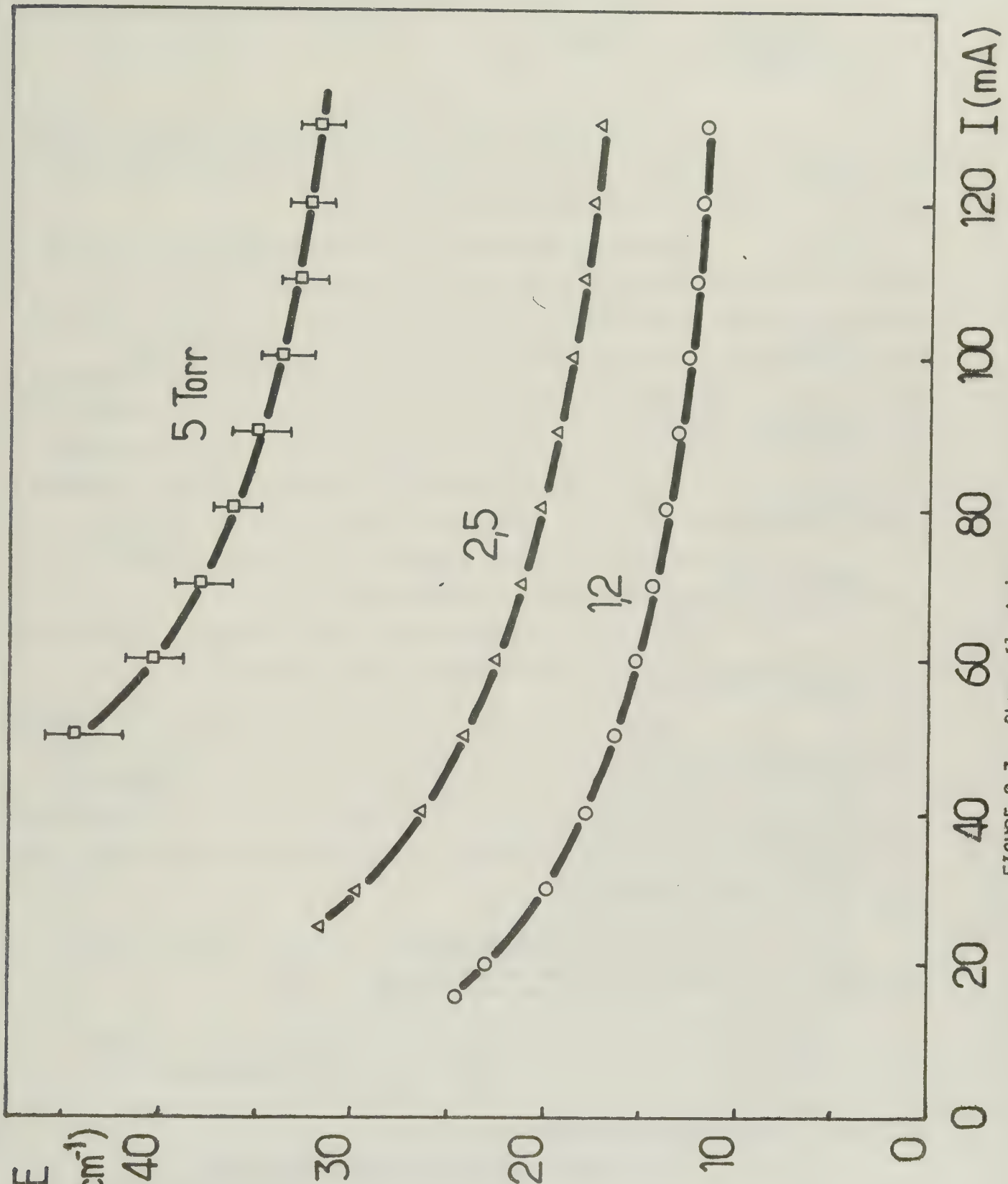


FIGURE 2.7 - Champ électrique.

. La connaissance de la température est également nécessaire pour calculer les coefficients V.V. et V.T. qui, comme nous l'avons vu en I.2.8, dépendent de la température.

La température du gaz dans une colonne positive - température cinétique des neutres - est souvent égale à la température rotationnelle que l'on peut déduire d'un spectre de raies de rotation.

Nous avons choisi de nous servir du spectre des raies de rotation de la transition $N_2(C^3\Pi_u,0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g,0)$, à 3371 Å qui est la plus intense du système "Second positif". Un exemple type de ces raies est présenté sur la figure 2.8. Le dépouillement d'un tel spectre est présenté dans la référence [42]. Nous rappelons seulement ici que la température de la décharge est donnée par la température de rotation calculée à partir de la relation de Boltzmann $\text{Log } I/J = f[J(J+1)]$ pour $J_{min} < J < J_{max}$ (J est le nombre quantique de rotation). Pour $J < J_{min}$, l'enchevêtrement du spectre rotationnel ne permet pas de séparer les raies avec le spectromètre utilisé ($\delta\lambda \sim 0{,}2$ Å). Pour $J > J_{max}$, des perturbations dues à des transferts d'excitation à partir de niveaux voisins faussent les mesures de température [42].

Les résultats obtenus dans le cas de notre décharge, pour les trois pressions utilisées, sont présentés sur la figure 2.9.

Il est à noter que les différents enregistrements effectués en divers points de la décharge n'ont pas permis de mettre en évidence un gradient significatif de température. Nous considérons donc que la température obtenue est celle du gaz tout au long de la colonne positive. Les températures ainsi mesurées nous permettent de déduire les autres grandeurs nécessaires à la caractérisation de la décharge.

- La densité de molécules d'azote, $N = [N_2]$, se déduit directement de la mesure de T, par la loi des gaz parfaits :

$$p = N\,k\,T \qquad (2.10)$$

où k est la constante de Boltzmann.

Nous obtenons des densités de neutres entre 2 et 7.10^{16} cm^{-3}.

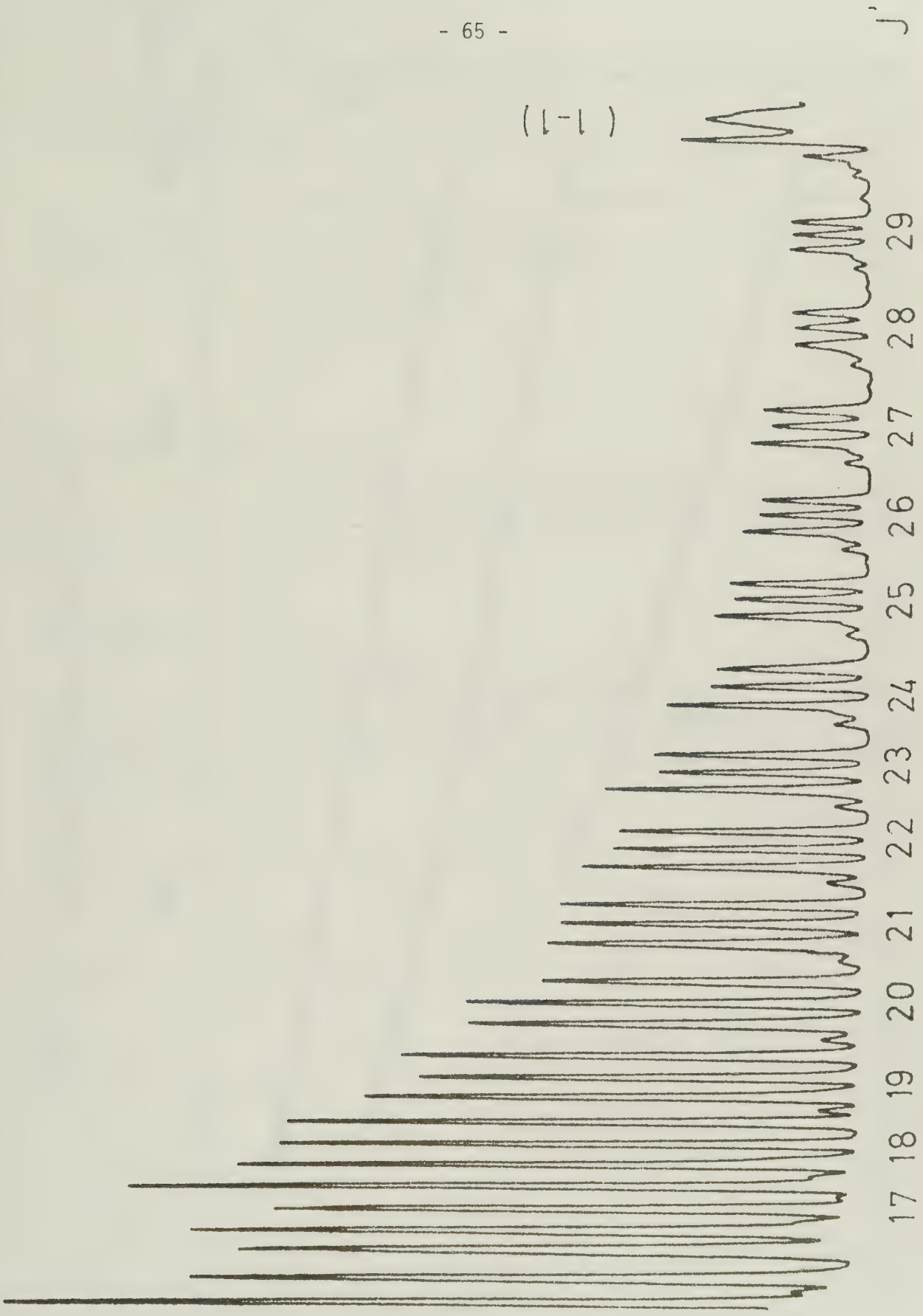


FIGURE 2.8 - Spectre rotationnel de la transition (0-0) du second système positif de N_2.

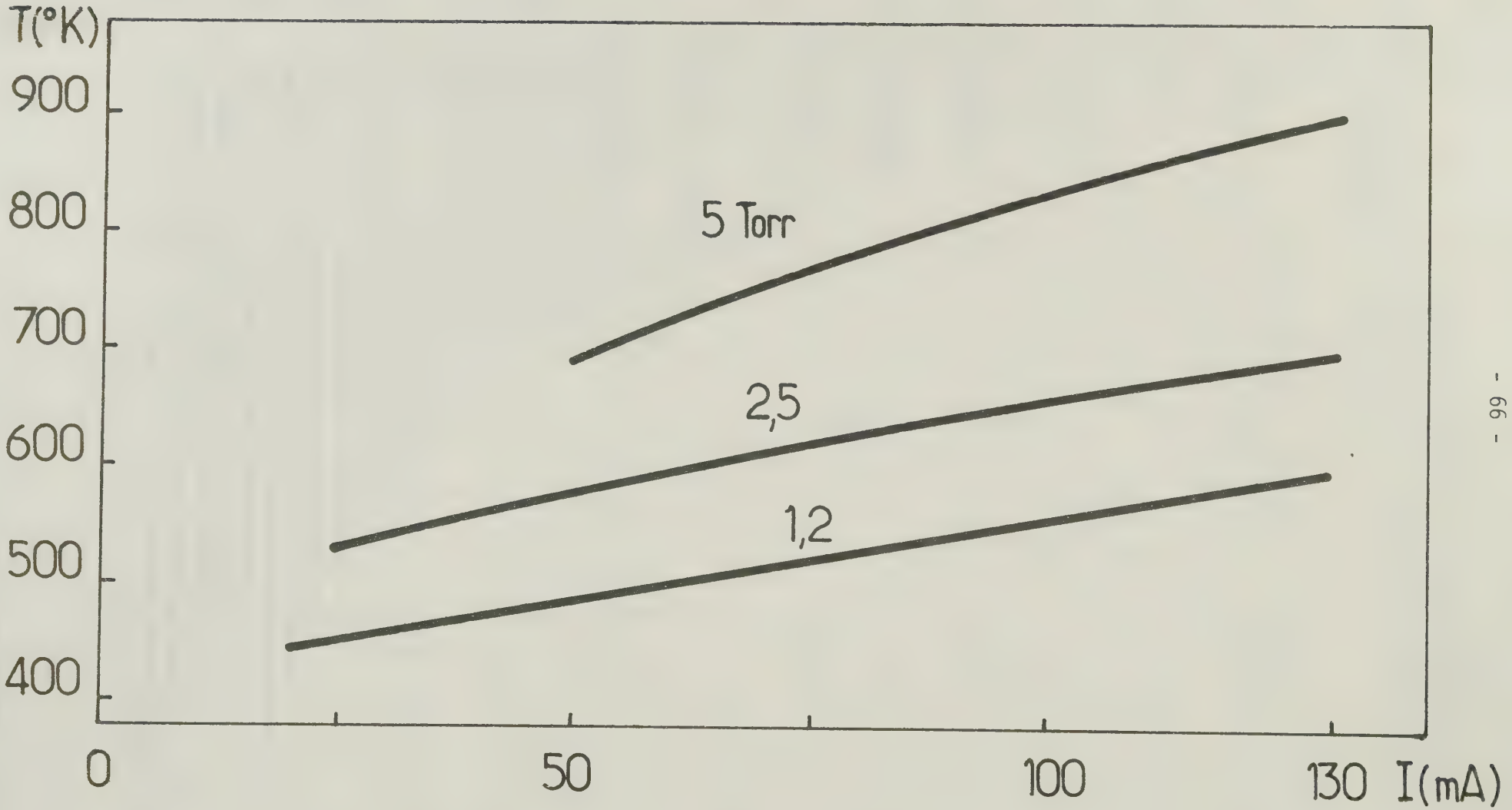


FIGURE 2.9 - Température rotationnelle (2ème positif).

- Le débitmètre, placé en amont de la décharge, mesure un débit massique ; en effet, il donne un débit Q_o en $cm^3.s^{-1}$ ramené dans les conditions normales de température et de pression (T_o = 273 K, p_o = 760 Torr).

Comme nous mesurons la température T et la pression p de la décharge en fonctionnement, d'après la loi de conservation de la masse, il est facile de trouver la vitesse d'écoulement moyenne V de la décharge :

$$V = \frac{Q_o}{S} \frac{T}{T_o} \frac{P_o}{P} \qquad (2.11)$$

où S est la section du tube.

Nous obtenons des vitesses de 5 à 50 mètres par seconde environ, auxquelles il correspond des temps de résidence dans la décharge de l'ordre de la centaine de millisecondes.

Récapitulatif

Le tableau II.1 rassemble tous les paramètres de notre décharge en fonctionnement, pour les trois pressions utilisées par la suite. La dernière colonne représente le temps de résidence calculé, entre 2 cm et la fin de la décharge.

p(Torr)	i(mA)	$n_e(10^9 cm^{-3})$	T(K)	N $(10^{16} cm^{-3})$	E($V.cm^{-1}$)	E/N($10^{-16} V.cm^2$)	V($10^2 cm.s^{-1}$)	t(s)
1,2	25	1	450	2,6	21,5	8,3	5	4.10^{-3}- $2,6.10^{-1}$
	50	2,4	490	2,4	16,5	7	5,4	$3,7.10^{-3}$- $2,4.10^{-1}$
	80	4,3	530	2,2	13,8	6,3	5,8	$3,45.10^{-3}$- $2,2.10^{-1}$
	100	5,8	560	2,1	12,8	6,2	6,15	$3,25.10^{-3}$- $2,1.10^{-1}$
	130	8,1	600	1,9	11,7	6,05	6,6	3.10^{-3}-$1,95.10^{-1}$
2,5	25	1,2	530	4,6	31,6	6,9	12,2	$1,65.10^{-3}$-$1,05.10^{-1}$
	50	2,9	580	4,2	24,4	5,85	13,3	$1,5.10^{-3}$- $9,6.10^{-2}$
	80	5,1	620	3,8	20,4	5,3	14,3	$1,4.10^{-3}$-$8,95.10^{-2}$
	100	6,8	650	3,7	18,7	5,05	14,95	$1,35.10^{-3}$-$8,55.10^{-2}$
	130	9,7	700	3,45	17,3	5	16,1	$1,25.10^{-3}$-$7,95.10^{-2}$
5	50	2,5	690	7	44,5	6,35	35,1	$5,7.10^{-4}$-$3,65.10^{-2}$
	80	4,5	780	6,2	36,5	5,9	39,7	$5,05.10^{-4}$- $3,2.10^{-2}$
	100	5,8	830	5,8	34	5,9	42,2	$4,75.10^{-4}$-$3,05.10^{-2}$
	130	7,8	900	5,4	32	5,9	45,8	$4,35.10^{-4}$- $2,8.10^{-2}$

Tableau II.1 - Paramètres obtenus dans la décharge.

CHAPITRE III

POPULATION DES ETATS $N_2(C^3\Pi_u,v)$ ET $N_2^+(B^2\Sigma_u^+,v)$

III.1 - CHOIX DES NIVEAUX EXCITES ETUDIES

Parmi les espèces excitées de l'azote le plus souvent étudiées, se trouvent surtout les états triplets de la molécule neutre : $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$ et $C^3\Pi_u$, ainsi que les états de l'ion N_2^+ : $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Sigma_u^+$. Nous avons donc eu à choisir lesquels parmi ces différents états seraient susceptibles de fournir un moyen de comparaison théorie-expérience, étant bien entendu que nous utiliserons comme moyen d'étude la spectroscopie d'émission, facile à mettre en oeuvre.

III.1.1 - Etat $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Cet état est un état métastable. Sa désexcitation radiative sur l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ singulet est une transition dipolaire interdite. Toutefois, par variation du moment quadripolaire, les bandes dites de Vegard-Kaplan sont émises. Mais ces bandes sont peu intenses et nécessitent une grande longueur du milieu émissif. Nous ne pouvons pas les détecter dans les conditions expérimentales présentes.

III.1.2 - Etats $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N_2(W^3\Delta_u)$

Ces deux états ont récemment fait l'objet d'études assez détaillées [45,46]. Les résultats de ces études montrent qu'une cinétique complète et détaillée, sur chaque niveau vibrationnel est pour l'instant impossible à mettre en oeuvre, tous les processus concernant ces deux états sont multiples et complexes. On peut citer entre autres (en plus des transitions radiatives de C vers B et de B vers A):

- la recombinaison sur B :

$$N + N + N_2 \rightarrow N_2(B,v) + N_2 \qquad (3.1)$$

- le quenching sur B et W :

$$N_2 + N_2(B,W) \rightarrow \text{produits} \qquad (3.2)$$

- la relaxation entre B et W (qui peut également être radiative) :

$$N_2(W,v) + N_2 \rightleftarrows N_2(B,v') + N_2 \qquad (3.3)$$

Aussi, bien que la population des niveaux vibrationnels de B soit facile à obtenir à partir de l'enregistrement du premier système positif, émis lors de transitions de B vers A, nous ne nous intéresserons pas principalement à l'évolution de la population de B.

III.1.3 - Etat $N_2(C^3\Pi_u)$

L'état C est un état à courte durée de vie (< 40 ns) [47]. Le quenching de cet état, dans le domaine de pressions auxquelles nous travaillons (1-5 Torr), peut être, comme nous le verrons, négligé [48]. Nous choisirons donc d'étudier l'évolution de la population de l'état C à partir de l'enregistrement de certaines raies du second système positif, émis lors de transitions de l'état C vers l'état B.

III.1.4 - Etats ioniques

Par spectroscopie d'émission, nous pourrons observer la transition de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ vers $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ qui émet le système appelé "premier système négatif". L'état $B^2\Sigma_u^+$ est un état de courte durée de vie (environ 65 ns), mais qui, comme nous le verrons, peut être sensible au quenching. Nous suivrons l'évolution de la population de cet état à partir de l'enregistrement des raies du premier système négatif.

III.2 - MISE EN OEUVRE

Afin de nous affranchir des contraintes imposées par la fonction de transfert du système optique utilisé (fibre optique + réseau + photomultiplicateur), il est préférable de choisir des raies rapprochées, de sorte que le domaine d'investigation spectral soit le plus étroit possible.

Nous étudierons donc les raies d'une séquence où l'on a Δv constant ; Δv étant la variation du nombre quantique vibrationnel entre les deux états électroniques de la transition considérée.

Sur les tableaux suivants III.1 et III.2 nous présentons les raies choisies. Elles sont assez intenses et peu gênées par d'autres systèmes émettant dans les mêmes domaines de longueurs d'onde. Pour chacune des deux séquences, nous avons $\Delta v = -2$.

Le choix de ces raies d'émission va imposer des contraintes sur le système optique utilisé. Le montage, représenté figure 3.1, comprend une fibre optique qui est en quartz lorsque l'on enregistre les raies du second positif, alors qu'une fibre en verre suffit pour le premier négatif. Ensuite pour les deux enregistrements, nous utilisons un monochromateur HRS Jobin-Yvon, équipé d'un réseau 2M19 blazé à $\lambda = 2500$ Å pour le domaine spectral de 1800 à 6000 Å. Le photomultiplicateur est également le même dans les deux cas : Centronic 4283 avec une photocathode S20 (réponse de 3000 à 9000 Å). Le signal à la sortie du photomultiplicateur est envoyé sur un amplificateur de courant Keithley 414S, lui-même relié à un enregistreur graphique.

Avant d'effectuer l'étude des divers spectres obtenus, il est nécessaire d'avoir la fonction de transfert du système dans les deux cas. Pour cela nous utilisons une lampe à ruban de tungstène dont nous connaissons l'émissivité. Les fonctions de transfert obtenues sont présentées sur les figures 3.2 et 3.3. Nous observons que dans les deux domaines utilisés 3600-3800 Å et 4450-4750 Å, nous sommes dans le cas où la transmission est indépendante de la longueur d'onde. Nous pourrons donc considérer que les intensités enregistrées sont proportionnelles aux intensités vraies émises.

Nous présentons, figures 3.4 et 3.5, une séquence type de chaque système étudié.

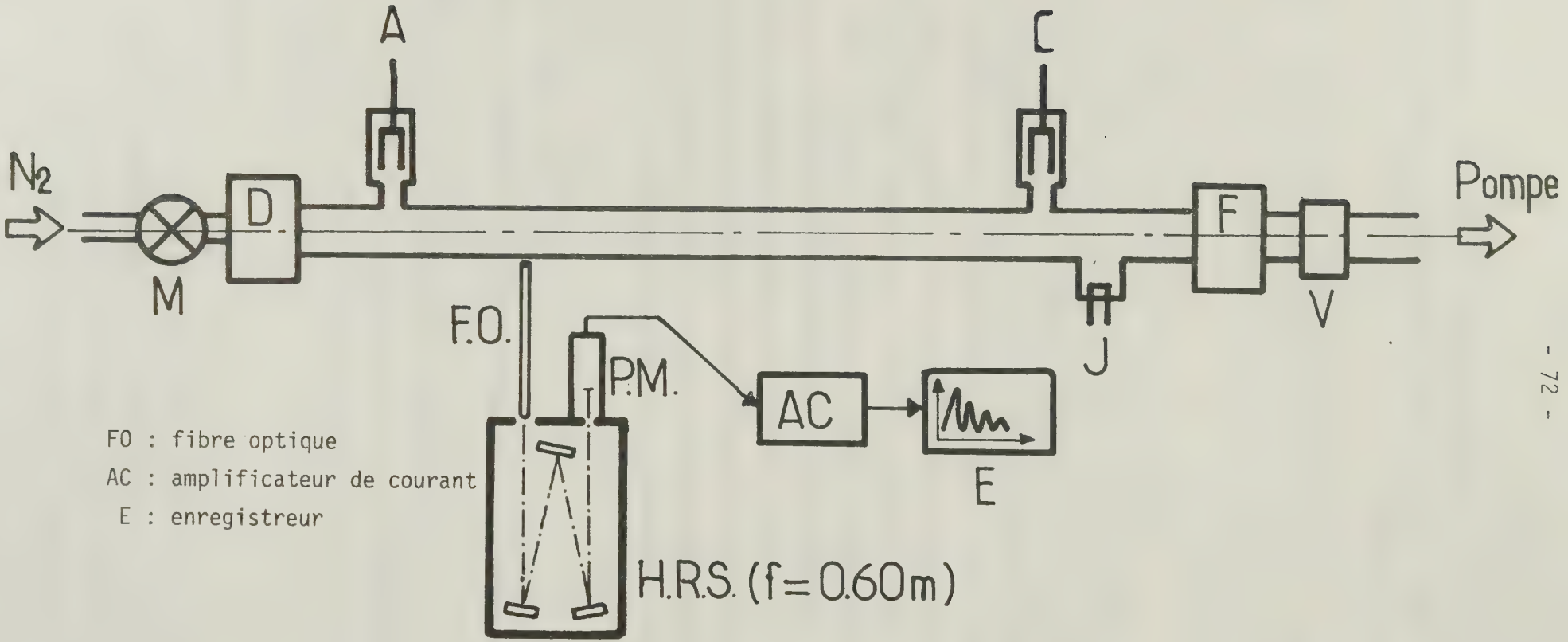


FIGURE 3.1 - Dispositif expérimental.

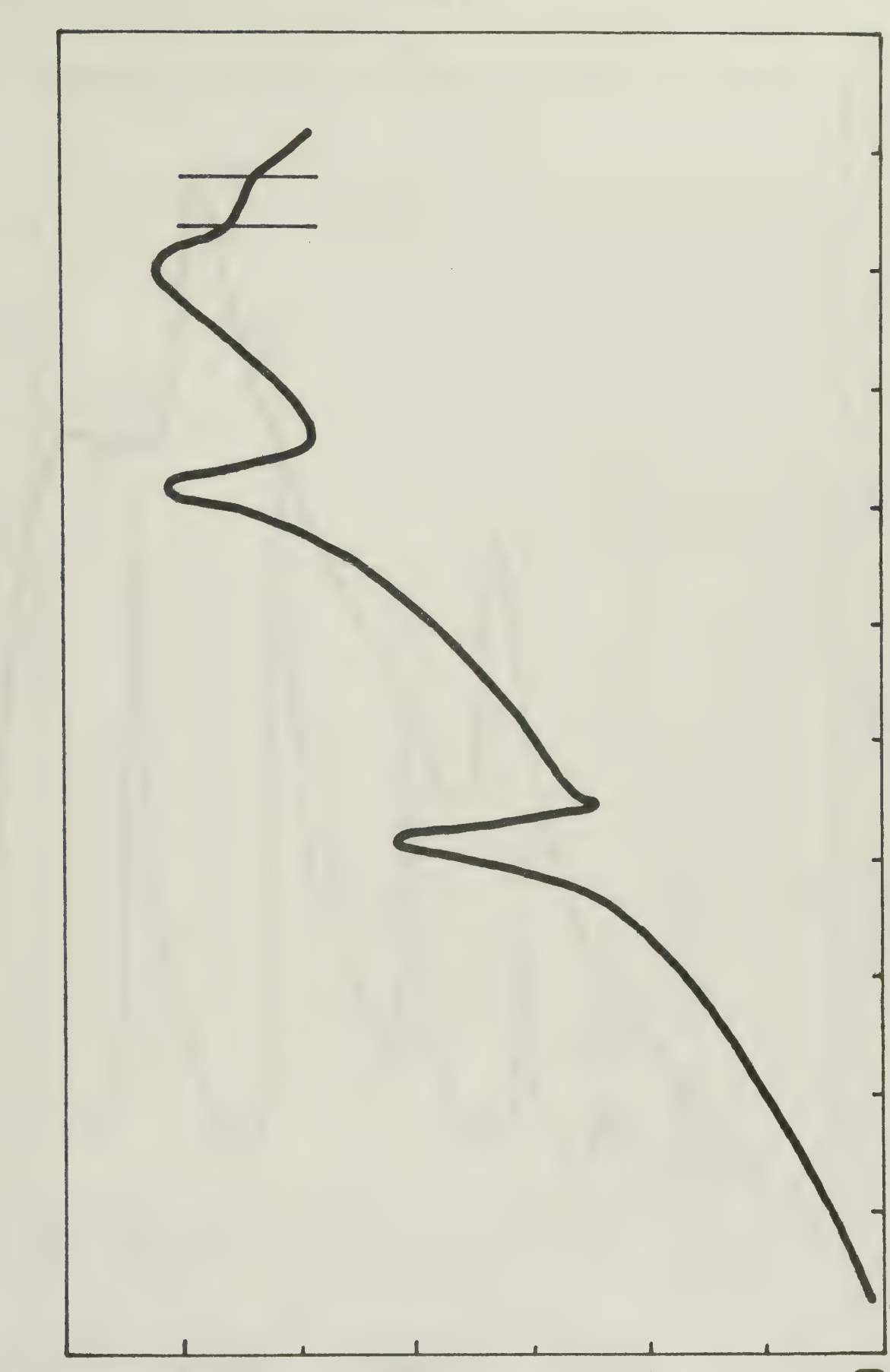


FIGURE 3.2 - Courbe de réponse : fibre optique quartz + HRS Jobin-Yvon (2M19) + PM Centronic (S20).

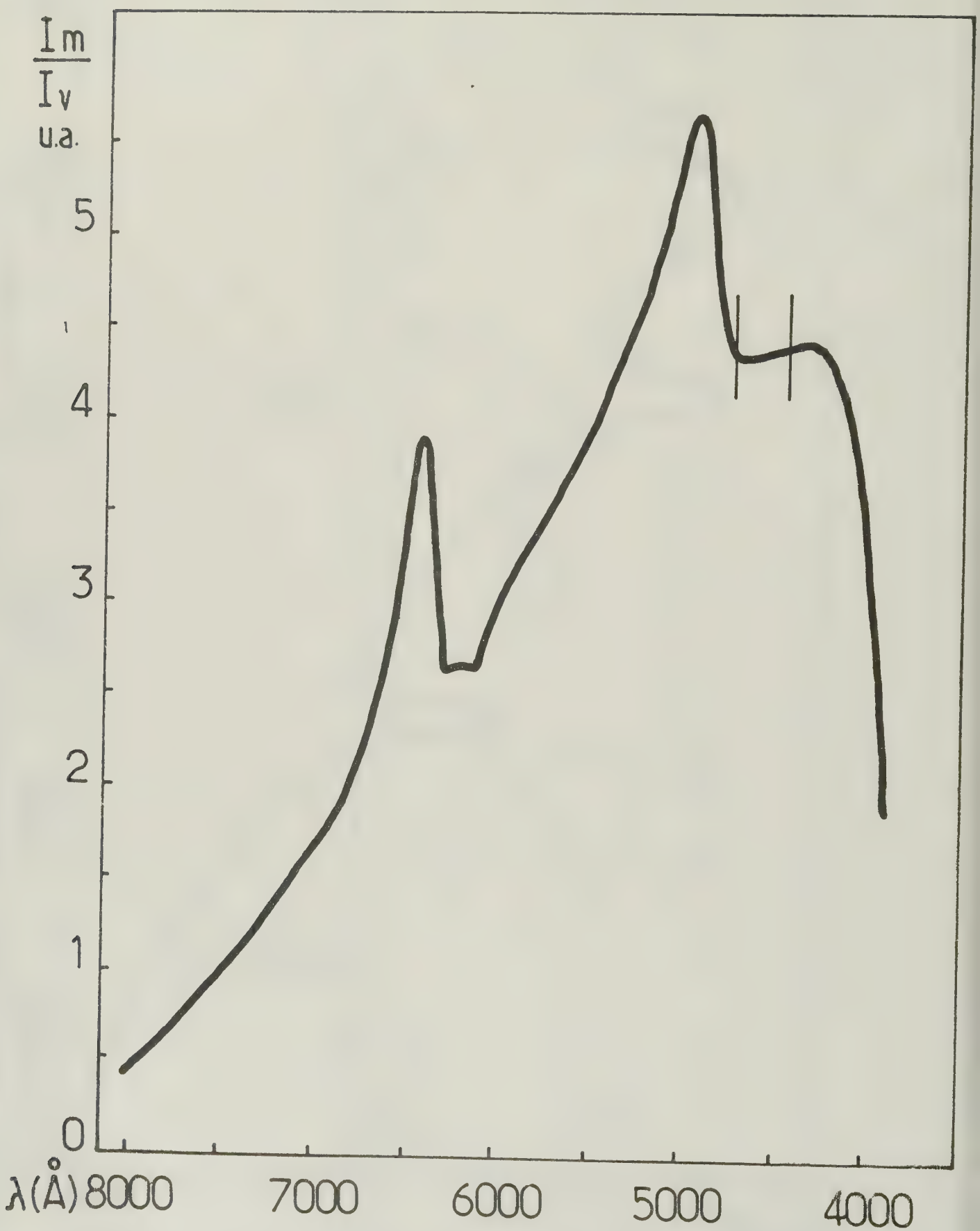


FIGURE 3.3 - Courbe de réponse : fibre optique quartz + HRS Jobin-Yvon (2M19) + P.M. Centronic (S20).

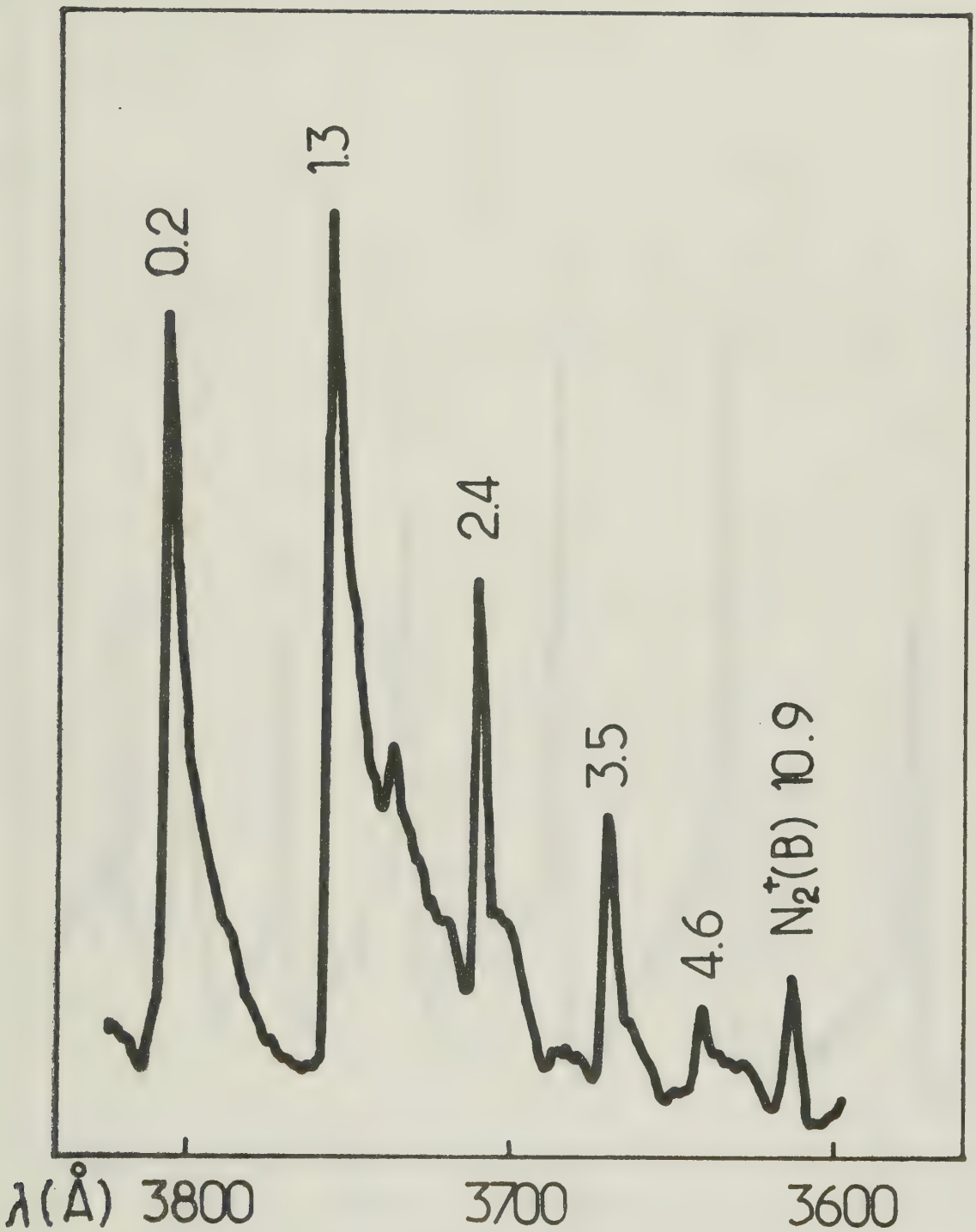


FIGURE 3.4 - Séquence $\Delta v = -2$ du 2ème positif
(5 Torr, 80 mA, ℓ = 40 cm).

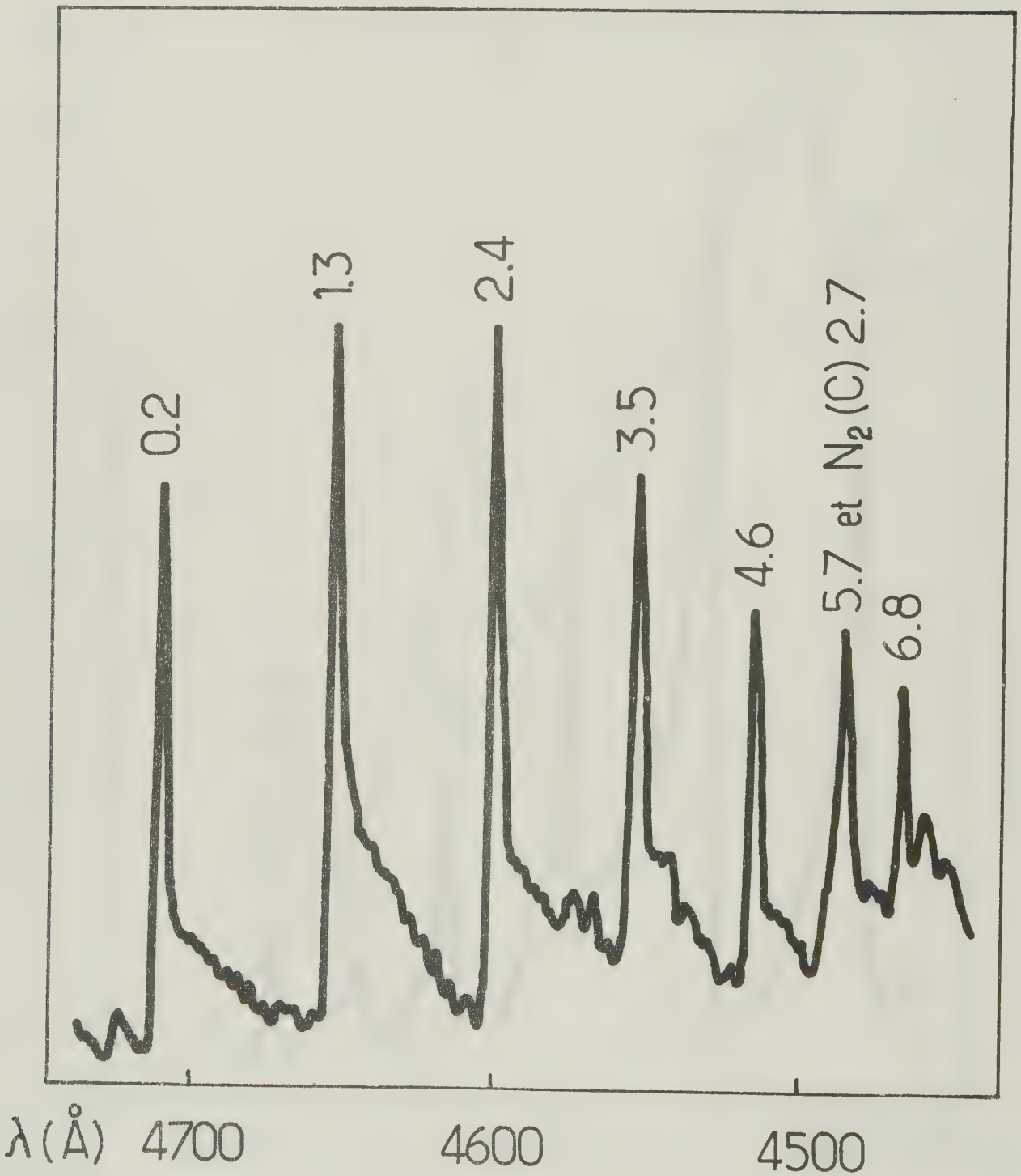


FIGURE 3.5 - Séquence $\Delta v = -2$ du 1er négatif
(2,5 Torr, 80 mA, ℓ = 80 cm).

$C^3\Pi_u$ (v') → $B^3\Pi_g$ (v")			
v'	v"	λ(Å)	A(s^{-1})
0	2	3804,9	$3,34.10^6$
1	3	3755,4	$4,62.10^6$
2	4	3710,5	$3,80.10^6$
3	5	3671,9	$2,19.10^6$
4	6	3641,7	9.10^5

Tableau III.1 - Séquence du 2ème positif étudiée et probabilités absolues de transition des différentes raies [47].

$B^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v")$			
v'	v"	λ(Å)	A(s^{-1})
0	2	4709,2	$7,75.10^5$
1	3	4651,8	$1,53.10^6$
2	4	4599,7	$1,94.10^6$
3	5	4554,1	2.10^6
4	6	4515,9	$1,83.10^6$
5	7	4490,3	
6	8	4466,6	$1,3\ .10^6$

Tableau III.2 - Séquence du 1er négatif étudiée et probabilités absolues de transition des différentes raies. Les probabilités des transitions (4.6) et (6.8) ont été estimées d'après les valeurs des facteurs de Franck-Condon [47].

III.3 - UTILISATION DES SPECTRES OBTENUS

III.3.1 - Principe de la mesure

Afin d'avoir accès à l'évolution temporelle des populations des niveaux étudiés, nous enregistrons les deux systèmes en différents points répartis tout au long de la décharge, en faisant varier les conditions de courant et de pression.

Nous considèrerons, en première approximation, dans tout ce qui suit, que la hauteur de la tête de bande est proportionnelle à l'intensité totale émise par la bande. Comme nous le remarquons sur les figures 3.4 et 3.5, ceci est justifié par, d'une part, une relativement bonne séparation des bandes dans le spectre et, d'autre part, une température rotationnelle indépendante du niveau de vibration.

Les spectres nous donneront principalement deux informations :

- i) l'évolution de l'intensité d'une raie particulière tout au long de la décharge, en gardant le courant et la pression constants, nous fournit directement l'évolution spatiale (et donc temporelle) de la population du niveau vibrationnel émetteur ;

- ii) les hauteurs relatives des différentes raies d'une même séquence nous fournissent la distribution vibrationnelle du niveau électronique émetteur. Dans le cas où la distribution est proche d'une distribution de Boltzmann, nous pouvons alors définir une température vibrationnelle et suivre son évolution spatiale, donc temporelle.

III.3.2 - Principe du calcul

L'intensité lumineuse vraie $I_v(v',v")$, émise lors d'une transition entre deux niveaux vibrationnels v' et v" appartenant à deux niveaux électroniques différents, s'écrit [49] :

$$I_v(v',v") = C_1\, N(v')\, \nu(v',v")\, A(v',v") \qquad (3.4)$$

Dans cette expression :

v' est le niveau vibrationnel de l'état supérieur,
v" le niveau vibrationnel inférieur,

C_1 une constante dépendant du volume émissif,
N(v') la densité du niveau supérieur,
$\nu(v',v")$ la fréquence émise,
et A(v',v") la probabilité absolue de transition de l'émission spontanée.

On rappelle :

$$A(v',v") = C_2\ \nu^3(v',v")\ q(v',v") \qquad (3.5)$$

où q(v',v") est le facteur de Franck-Condon.

Nous mesurons une grandeur $I_m(v',v")$ proportionnelle à $I_\nu(v',v")$ dans nos expériences. On peut écrire alors une relation de proportionnalité entre la grandeur mesurée et la densité N(v') cherchée :

$$N(v') \propto \frac{\lambda(v',v")}{A(v',v")}\ I_m\ (v',v") \qquad (3.6)$$

$\lambda(v',v")$ est la longueur d'onde de la transition qui est connue, A(v',v") est tabulée [47] (voir tableaux III.1 et III.2).

Une mesure absolue directe est difficile à mettre en oeuvre, car cela nécessiterait l'étalonnage à partir d'une source bien connue. De plus la maniabilité du montage en souffrirait.

Aussi, nous nous contenterons, pour chaque état étudié, de mesures relatives par rapport à la population du niveau vibrationnel fondamental.

Comme : $$N(0) \propto \frac{\lambda(0,v)}{A(0,v)}\ I_m\ (0,v) \qquad (3.7)$$

nous calculerons :

$$\frac{N(v')}{N(0)} = \frac{I_m(v',v")}{I_m(0,v)}\ \frac{\lambda(v',v")}{\lambda(0,v)}\ \frac{A(0,v)}{A(v',v")} \qquad (3.8)$$

Si l'on estime que la distribution varie suivant une loi boltzmanienne, on peut définir une température vibrationnelle T_v, à partir de

l'expression :

$$N(v') = N(0) \exp - \frac{hc\, G_o(v')}{kT_v} \quad . \qquad (3.9)$$

où h, k et c sont les constantes de Planck, de Boltzmann et la vitesse de la lumière.

$G_o(v')$ est donnée par [49] :

$$G_o(v') = (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e)\, v - (\omega_e x_e - \frac{3}{2}\omega_e y_e) v^2 + \omega_e y_e\, v^3 \qquad (3.10)$$

avec ω_e, $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ précisées dans le tableau III.3, à partir des données de Lofthus et Krupenie [47].

	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$
$C^3\Pi_u$	2047,178	28,4450	2,08833
$B^2\Sigma_u^+$	2419,84	23,19	

Tableau III.3 - Constantes vibrationnelles utilisées (en cm^{-1}).

III.4 - RESULTATS

III.4.1 - Population de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$

a) Distribution spatiale ou évolution temporelle

Nous présentons uniquement l'évolution de niveau fondamental v = 0 de $N_2(C^3\Pi_u)$, c'est à dire, dans le cas de notre étude, l'évolution de l'intensité de raie $\lambda(0\text{-}2)$ = 3804,9 Å. L'évolution des autres niveaux est contenue implicitement dans la variation de la température vibrationnelle qui est indiquée par la suite.

Les figures 3.6 à 3.8 présentent à pression constante l'évolution de $N_2(C,0)$. Les courbes sont paramétrées suivant le courant de décharge, auquel il correspond les valeurs de T, n_e et E/N comme indiqué au chapitre II.

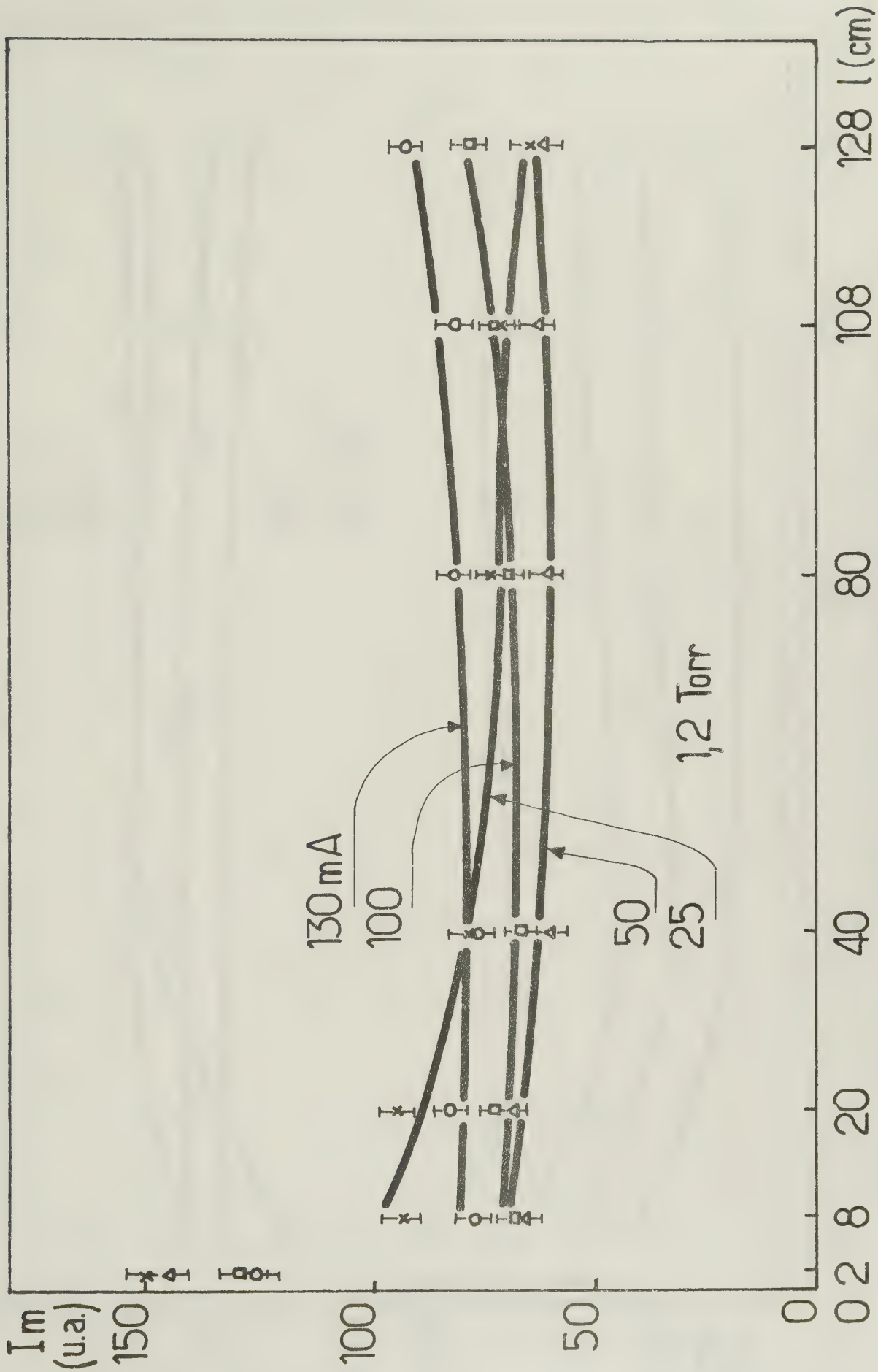


FIGURE 3.6 - Intensité mesurée de la raie λ (0-2) du 2ème positif.

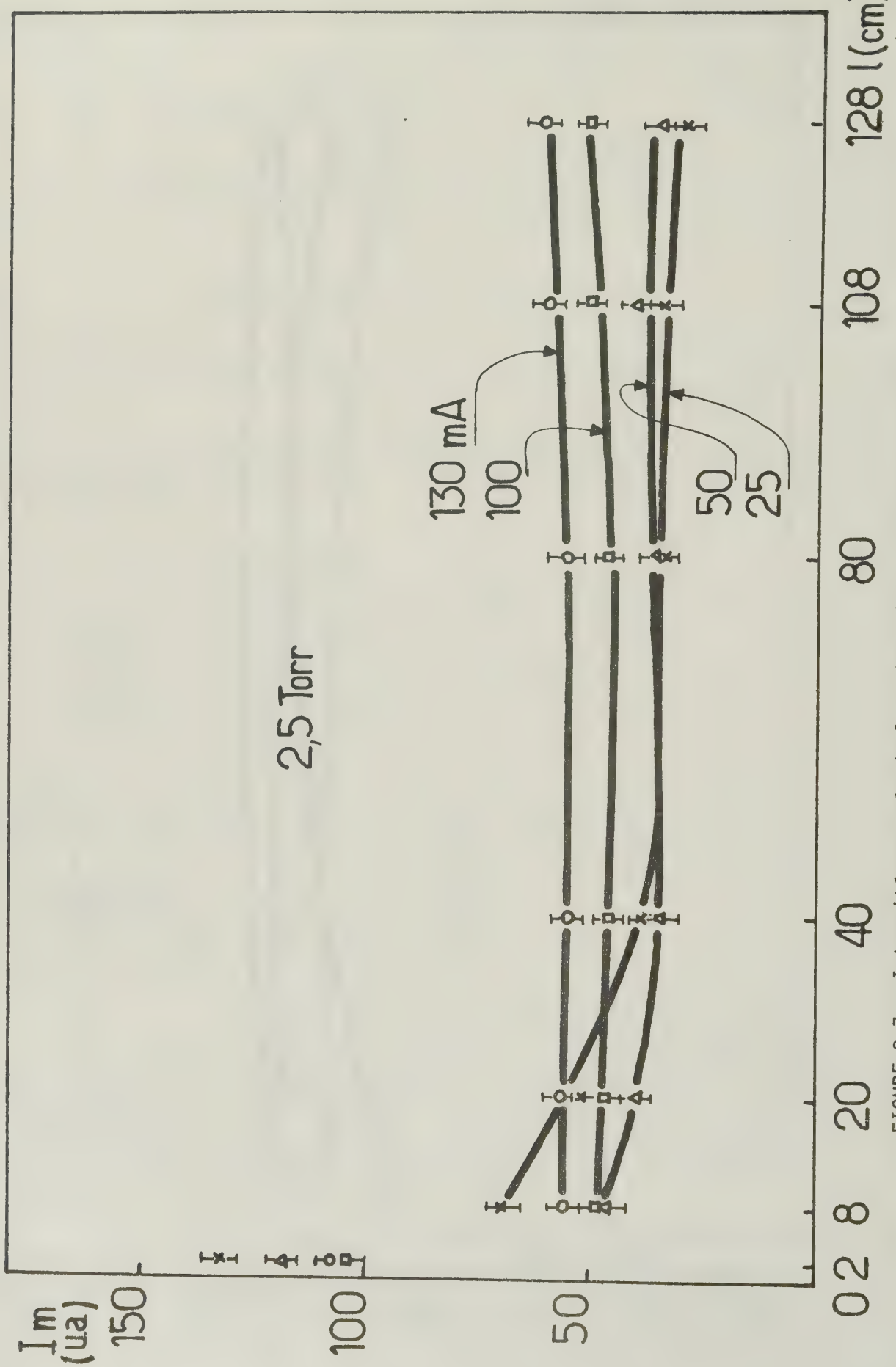


FIGURE 3.7 - Intensité mesurée de la raie λ (0-2) du 2ème positif.

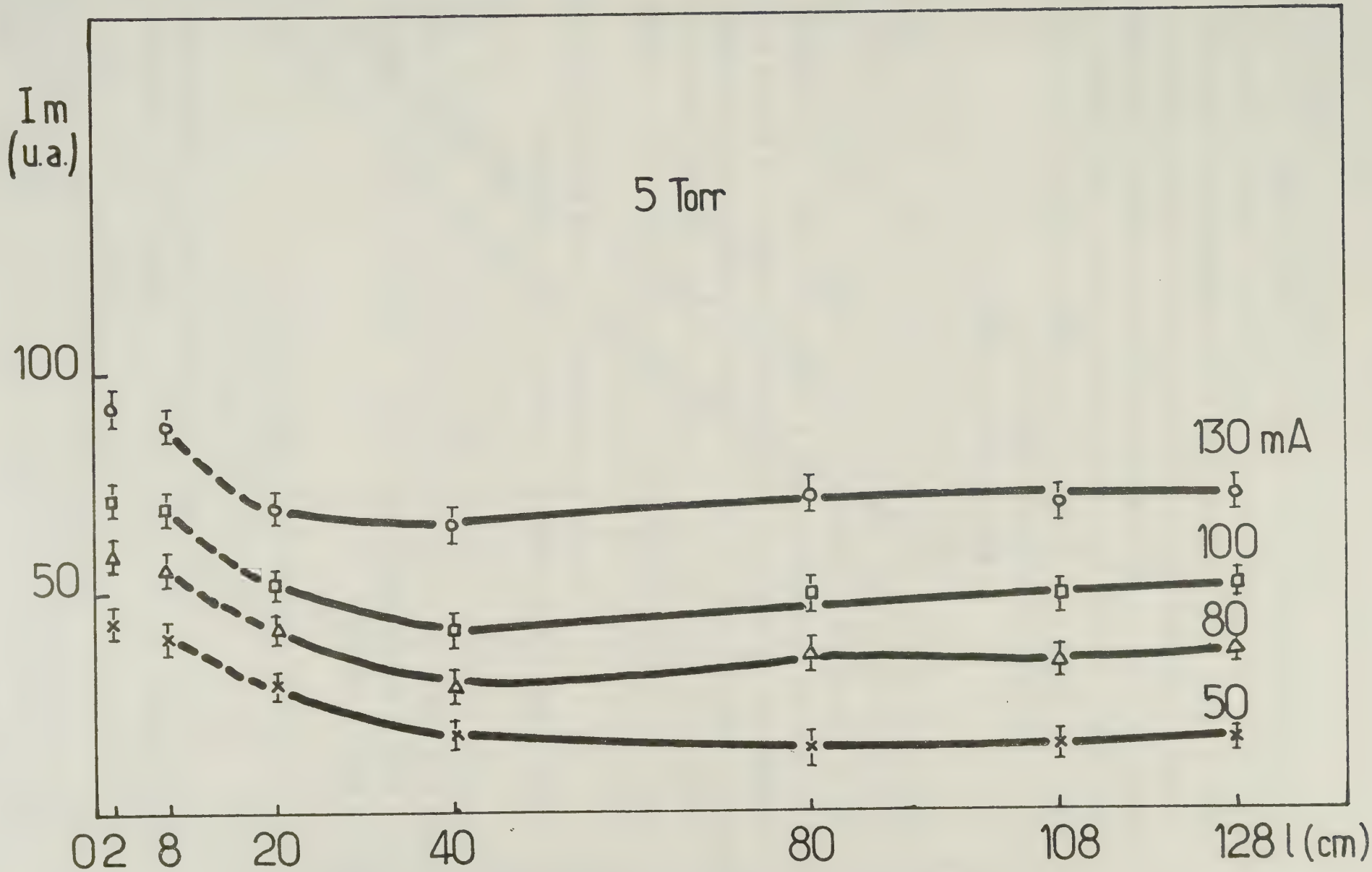


FIGURE 3.8 - Intensité mesurée de la raie λ (0-2) du 2ème positif.

Il faut tout de suite remarquer que, du fait même de la géométrie de notre décharge, des réserves doivent être émises sur les premiers points de mesure, notamment celui à 2 cm de l'anode. Ce point se trouve très près d'un coude, et il est bien connu qu'un paramètre comme le champ électrique E ne doit certainement pas être considéré comme uniforme dans ce cas. Pour la pression de 5 Torr, on peut remarquer en regardant simplement la décharge en fonctionnement, que celle-ci n'est homogène qu'au bout d'une distance relativement plus longue ; les mesures à 8 cm sont certainement ici aussi perturbées par des inhomogénéïtés de champ électrique.

b) Distribution vibrationnelle

La figure 3.9 présente une distribution vibrationnelle obtenue pour une série de conditions bien précises. Comme nous avons étudié ces distributions en sept endroits de la décharge, pour chacune des trois pressions et chacune des intensités utilisées, il nous a paru préférable d'utiliser le fait que ces distributions sont, à l'image de la figure 3.9, quasiment boltzmaniennes. Partant de ce fait, l'ensemble des résultats obtenus est présenté sur les figures 3.10 à 3.12 où l'on a tracé la variation de la température vibrationnelle en fonction de la distance. Cette température vibrationnelle est la pente de la droite moyenne passant par les différents points de mesure, avec leurs barres d'erreur, comme représenté sur la figure 3.9.

On peut déjà remarquer, sur cette figure, que le niveau v = 1 est surpeuplé par rapport à une distribution boltzmanienne.

De plus la population du niveau v = 3, calculé d'après l'émission de la raie à 3671,9 Å semble parfois également surpeuplée. Mais on a pu observer que l'intensité émise à cette longueur d'onde était aussi due à la raie du premier négatif $N_2^+(11\text{-}10)$ à λ = 3668,1 Å. Nous allons revenir sur ceci dans ce qui suit.

III.4.2 - Population de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

a) Distribution spatiale

Nous étudions l'évolution temporelle de la population du niveau fondamental v = 0, proportionnelle à l'intensité de la raie $N_2^+(0\text{-}2)$ à λ = 4709,2 Å.

Nous présentons les résultats obtenus à 2,5 Torr et à 5 Torr sur les figures 3.13 et 3.14. A la pression p = 1,2 Torr, les raies du premier système négatif sont faibles et perturbées par le second système positif plus intense.

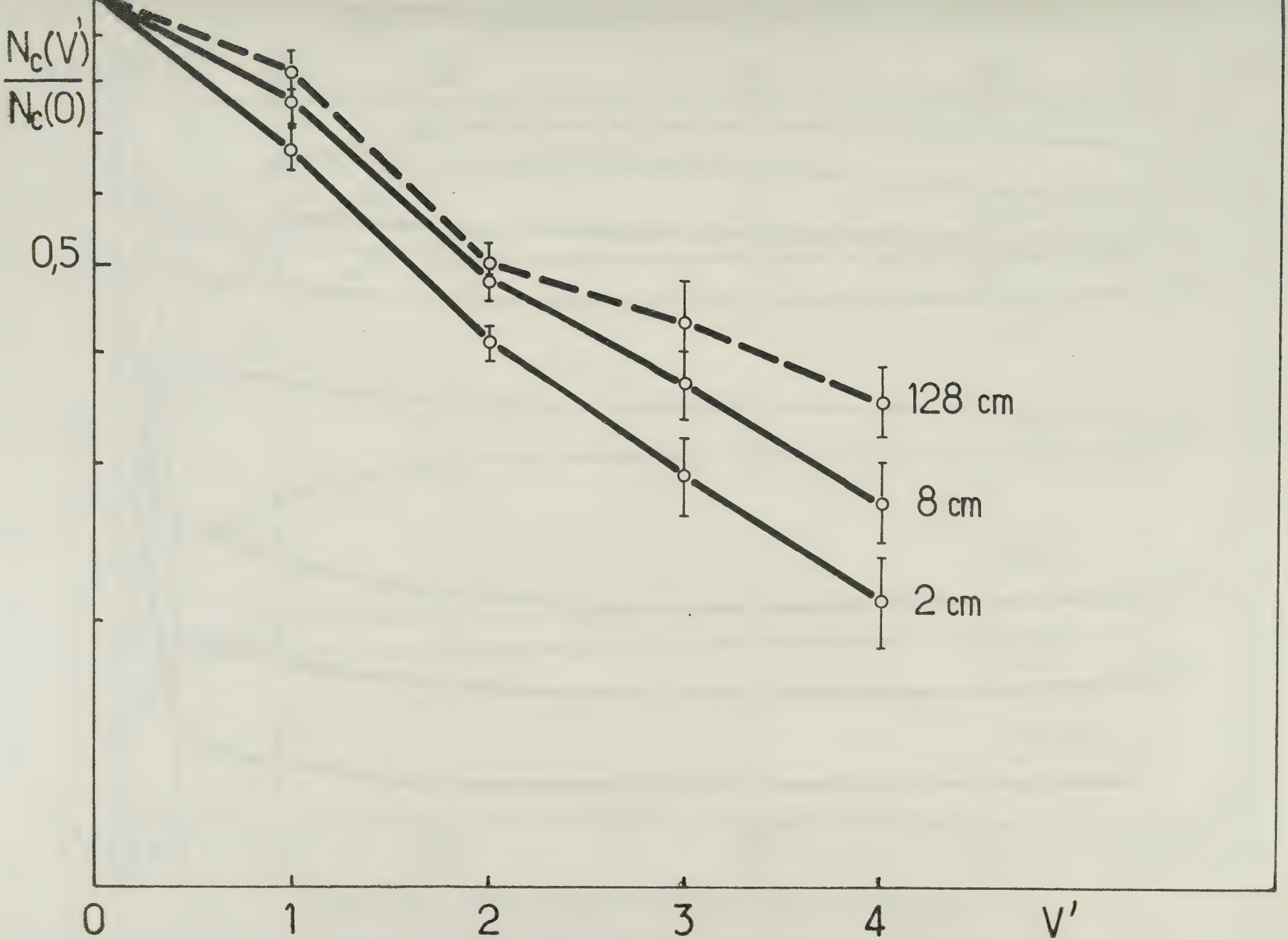


FIGURE 3.9 - Distributions vibrationnelles de $N_2(C)$ pour 2,5 Torr, 50 mA.

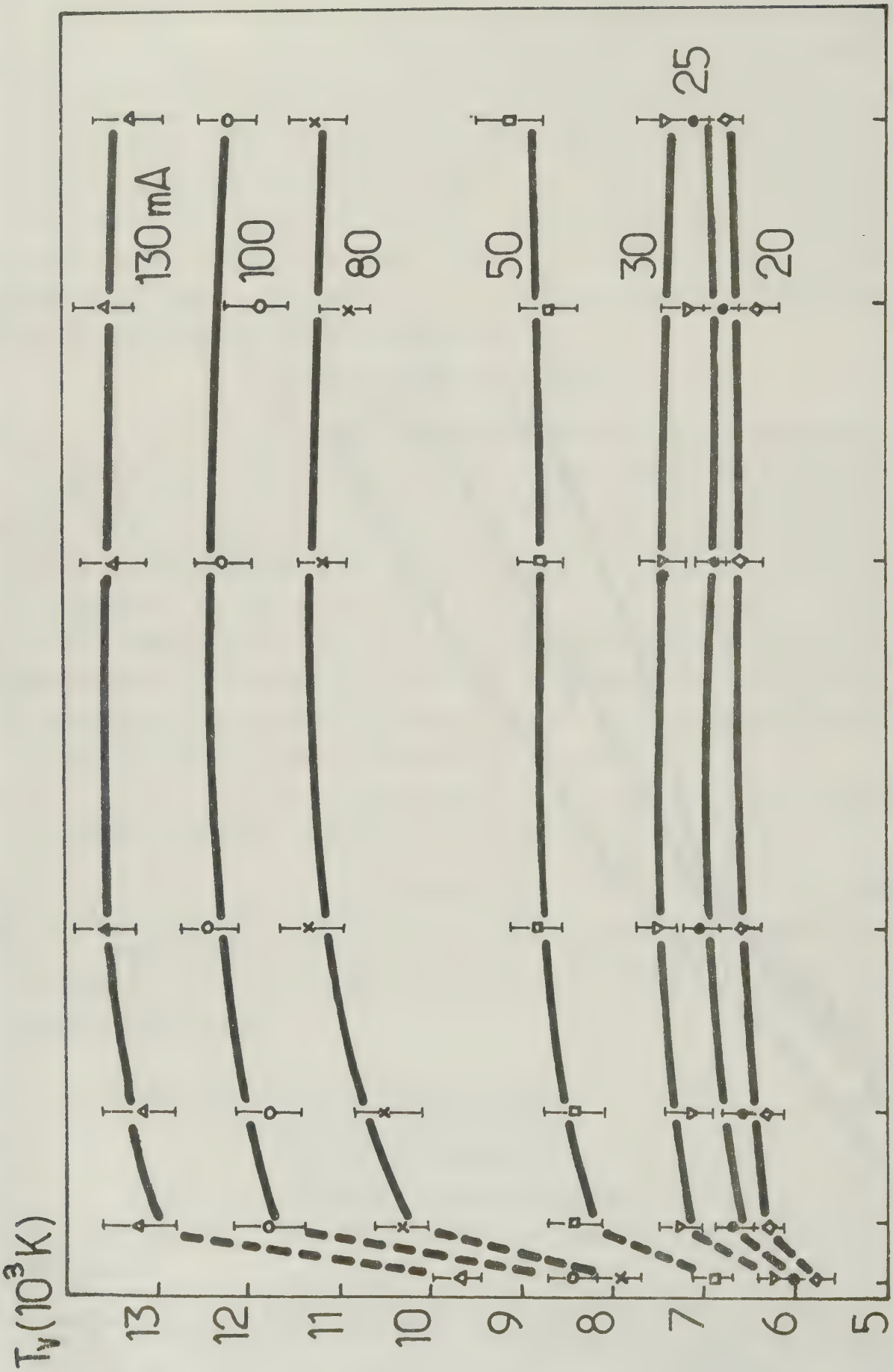


FIGURE 3.10 - Température vibrationnelle de $N_2(C)$. p = 1,2 Torr.

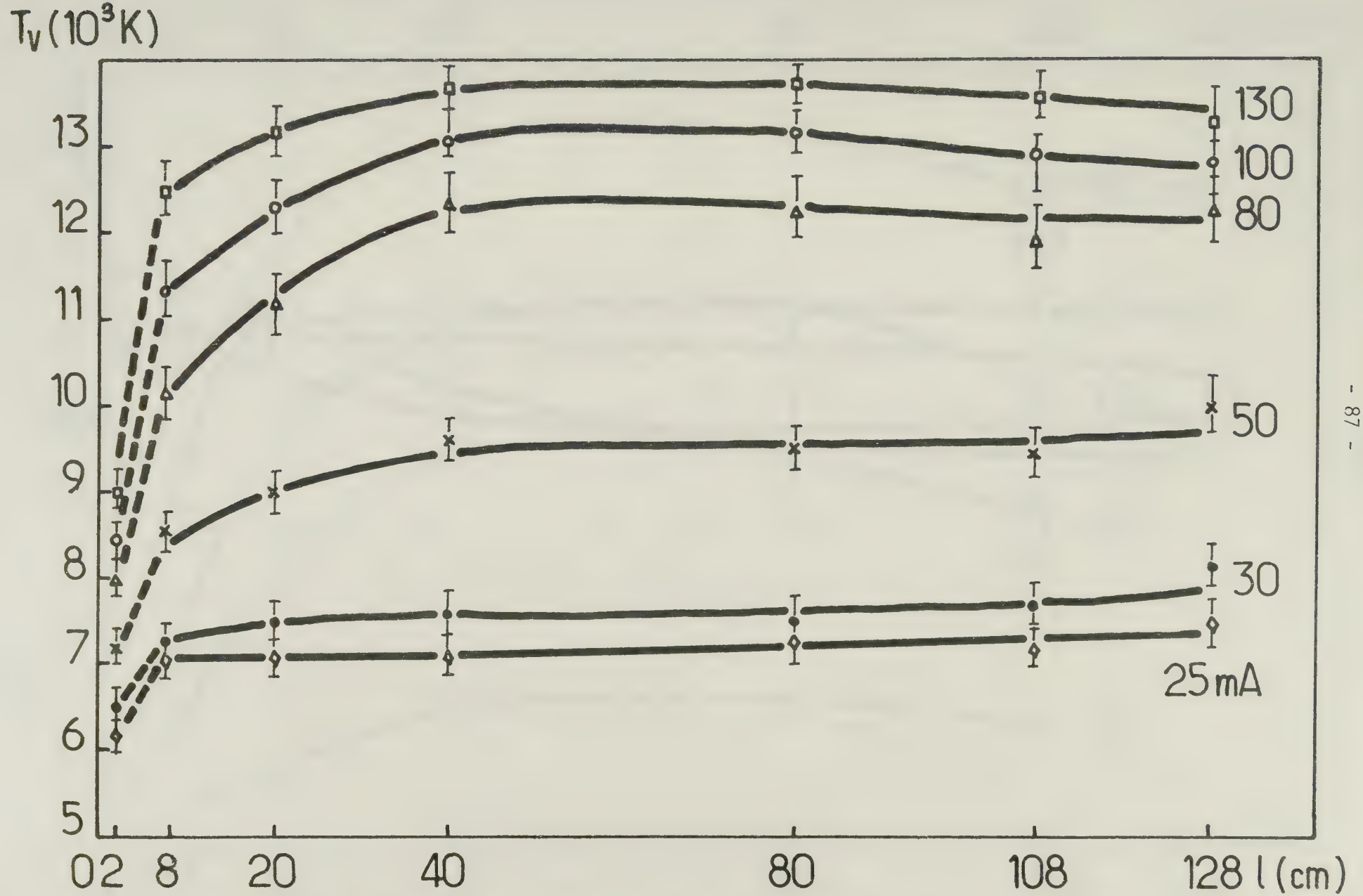


FIGURE 3.11 - Température vibrationnelle de $N_2(C)$. p = 2,5 Torr.

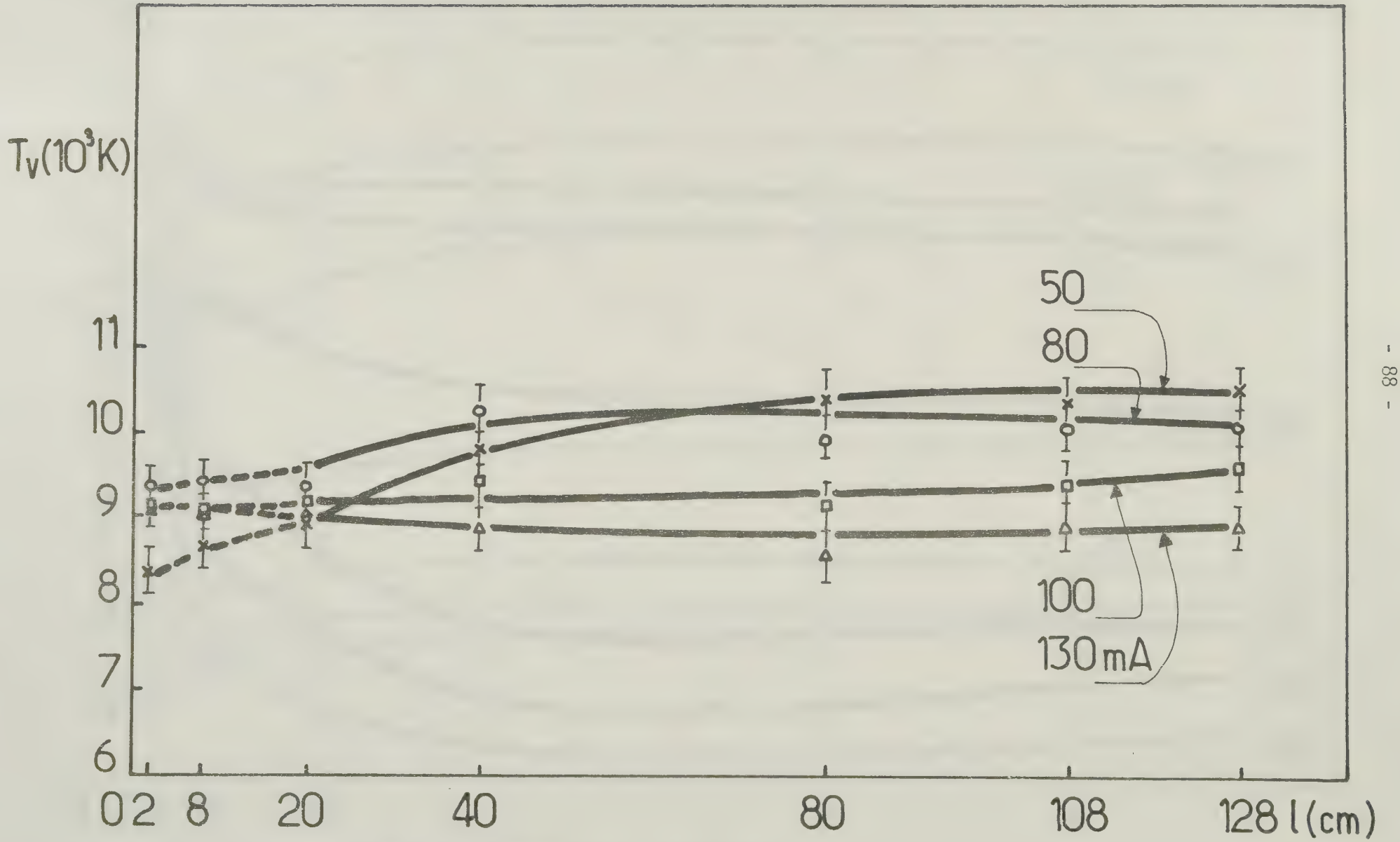


FIGURE 3.12 - Température vibrationnelle de $N_2(C)$. p = 5 Torr.

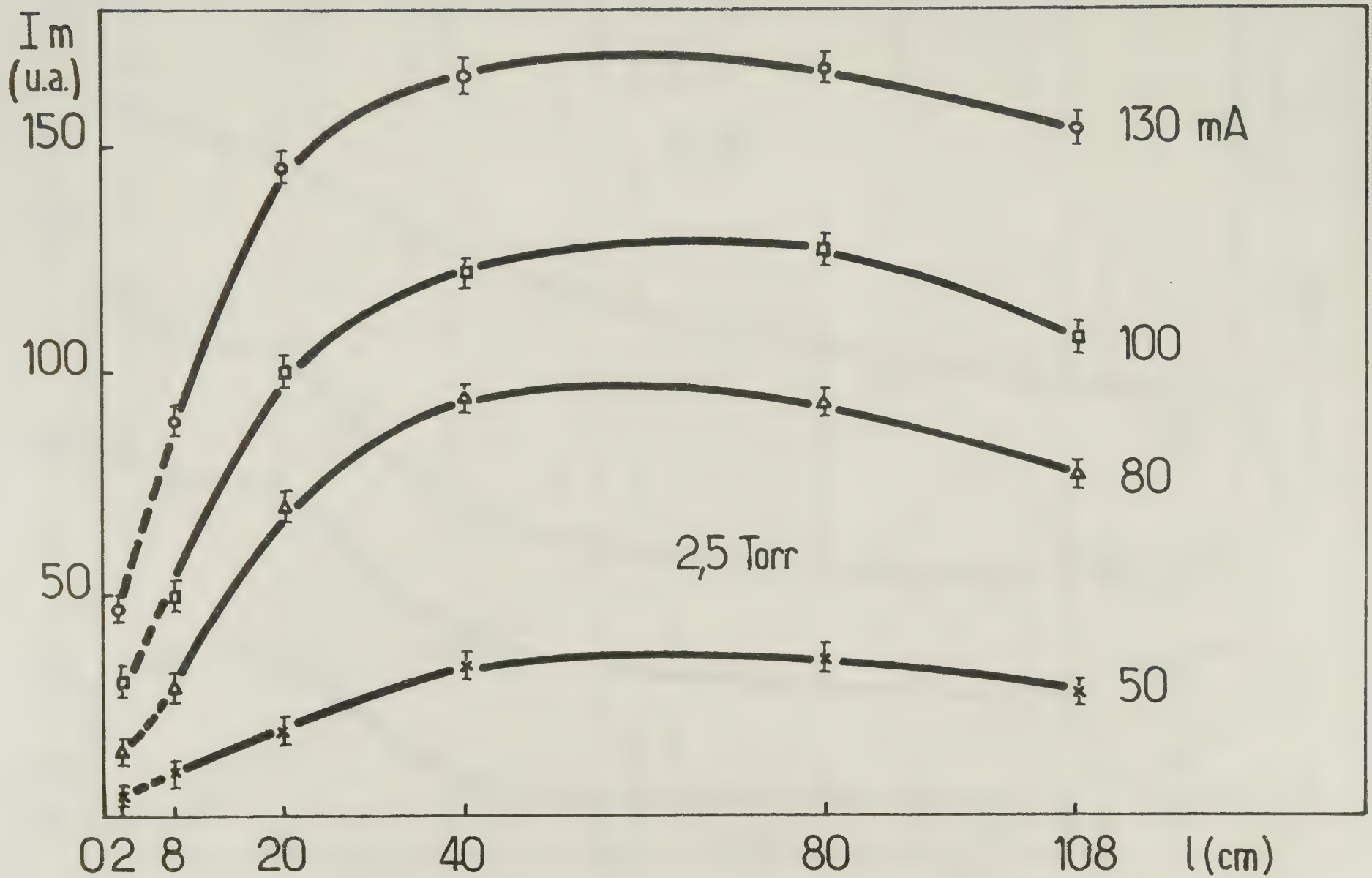


FIGURE 3.13 - Intensité mesurée de la raie λ (0-2) du 1er négatif.

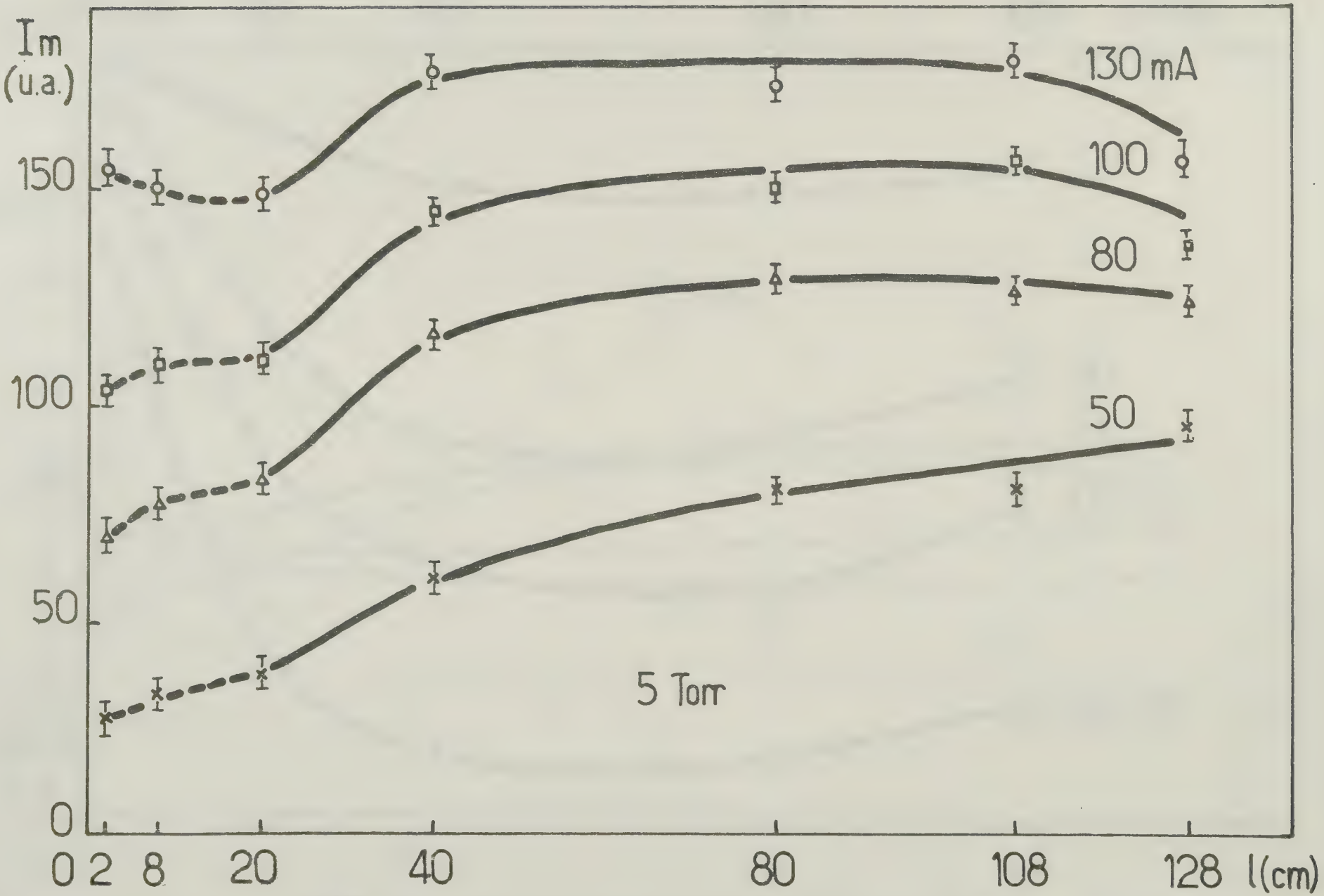


FIGURE 3.14 - Intensité mesurée de la raie λ (0-2) du 1er négatif.

La principale remarque à faire est l'augmentation sensible de l'intensité de la raie dans la première moitié de la décharge (correspondant donc au peuplement progressif de l'état B de l'ion N_2^+).

Bien entendu, nous réémettons les réserves faites précédemment (en III.4.1) sur les mesures faites en début de décharge.

L'augmentation de la population de l'ion excité a été également mise en évidence par l'émission de raies dues à des états vibrationnels très excités (v = 10, 11). C'est ainsi que nous avons pu observer la croissance de la raie N_2^+ (10-9) à λ = 3612,4 Å. De même, nous avons observé les raies N_2^+ (10-8) et N_2^+ (11-8) respectivement à λ = 3381,4 Å et λ = 3222,6 Å. Ces raies n'ont pas fait pour l'instant l'objet d'études détaillées ; leurs intensités sont faibles et perturbées par les bandes du second positif.

b) Distribution vibrationnelle

Les distributions vibrationnelles obtenues que nous présentons, figures 3.15 et 3.16, mettent en évidence un peuplement progressif des niveaux vibrationnels de l'état N_2^+ (B) avec la distance (temps de résidence) dans la décharge. Pour la séquence $\Delta v = -2$, nous nous sommes limités aux sept premiers niveaux. Cependant, il est impossible de suivre la population du niveau v = 5 car la raie N_2^+ (5-7) du premier négatif à 4490,3 Å est mélangée avec la raie λ (2-7) du second positif à 4490,2 Å.

Il faut remarquer sur la figure 3.15 que les niveaux v = 1 et v = 3 sont sous-peuplés par rapport aux niveaux v = 0,2 et 4. Il s'agit là de perturbations entre les états électroniques N_2^+ ($A^2\Pi_u$) et N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) comme mentionné dans la référence [50].

On peut dire cependant que la distribution accuse la forme d'une distribution de Treanor. Le niveau v étant, comme nous venons de le voir, perturbé, nous avons calculé la température vibrationnelle θ_2 définie ainsi :

$$N(2) = N(0) \exp - \frac{E_2}{k\,\theta_2} \qquad (3.11)$$

où E_2 est la variation d'énergie entre les niveaux v = 0 et v = 2.

Les températures vibrationnelles ainsi obtenues sont présentées sur les figures 3.17 et 3.18, pour les pressions 2,5 et 5 Torr.

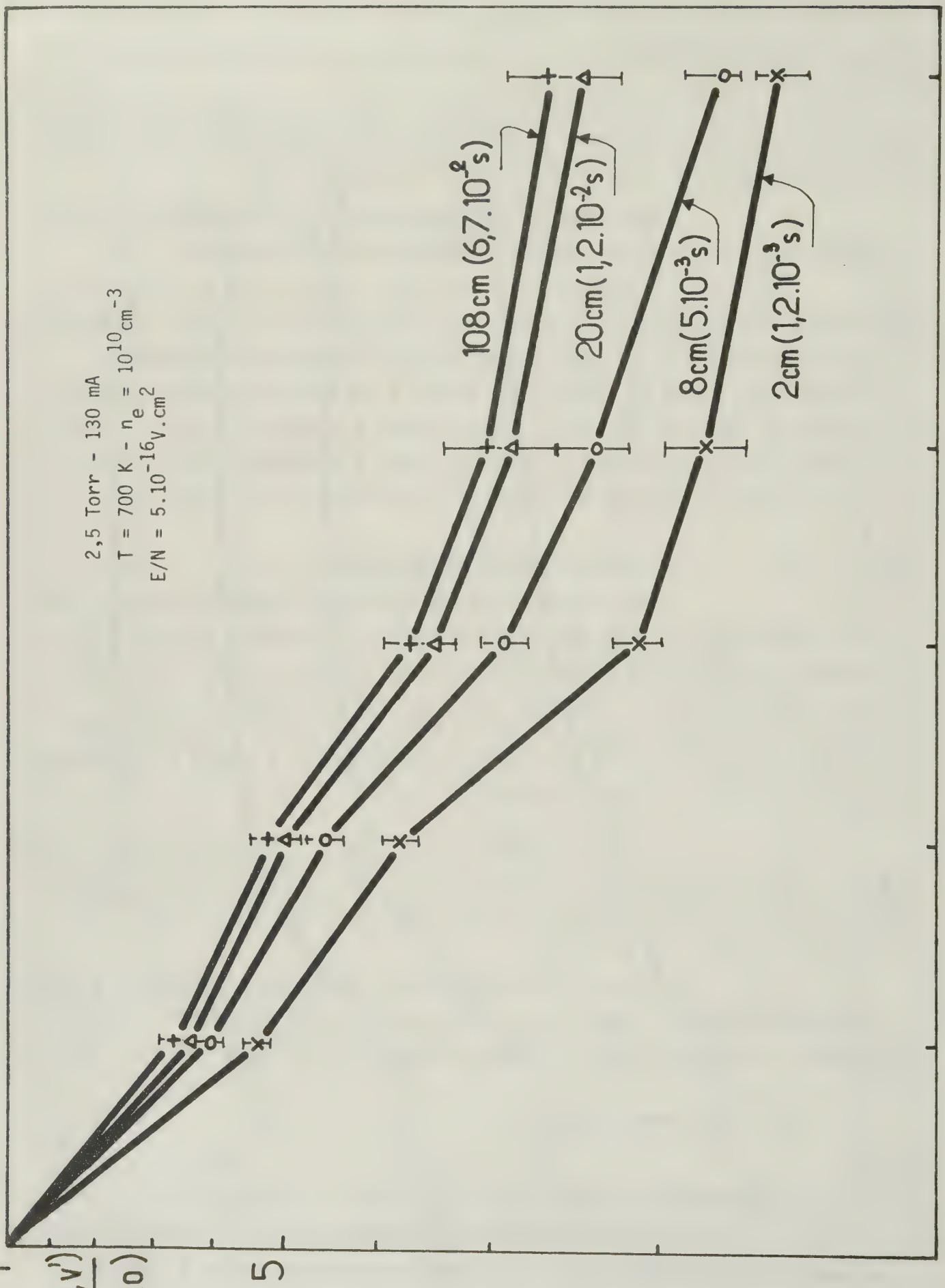


FIGURE 3.15 - Distribution vibrationnelle de $N_2^+(B,v')$.

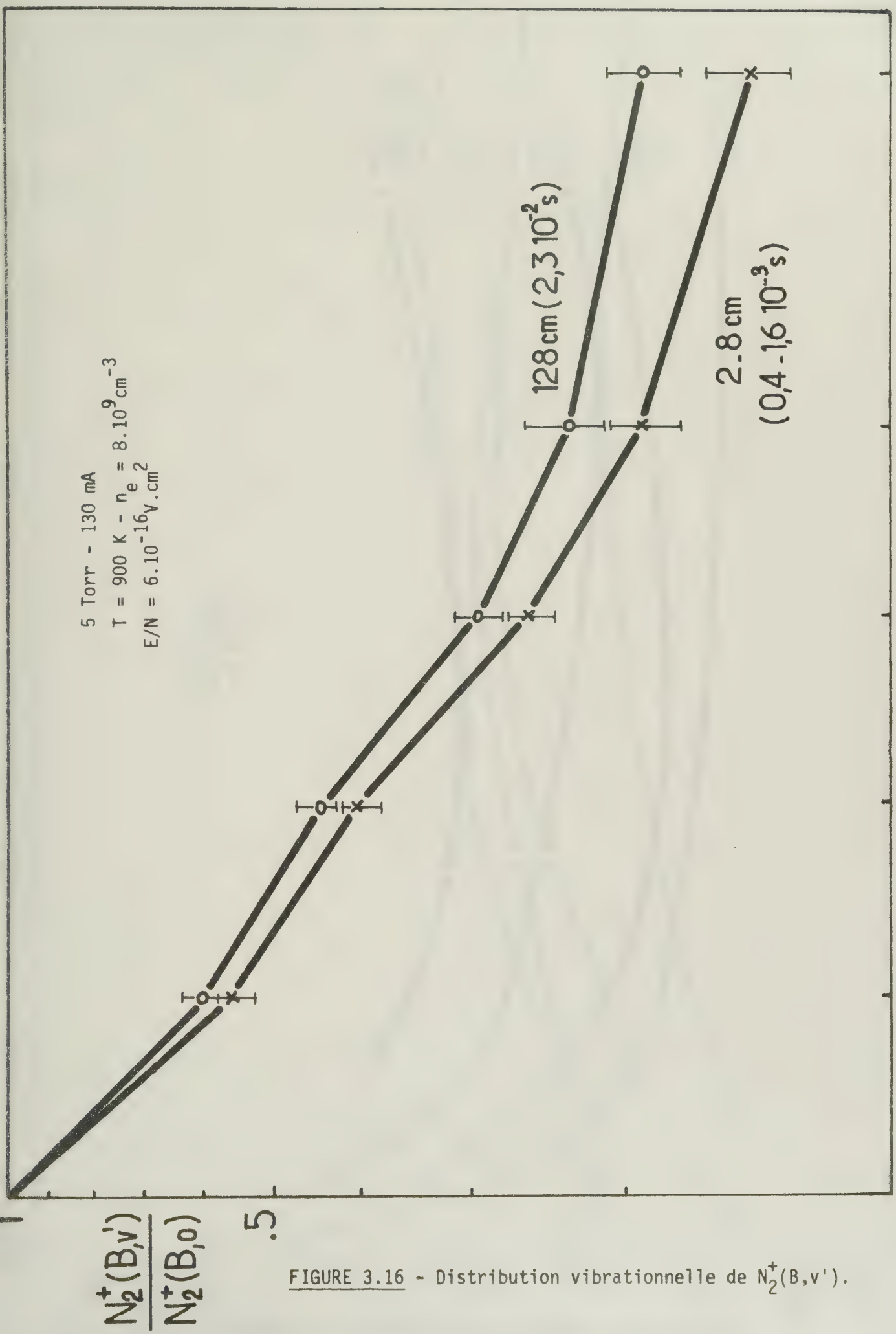


FIGURE 3.16 - Distribution vibrationnelle de $N_2^+(B,v')$.

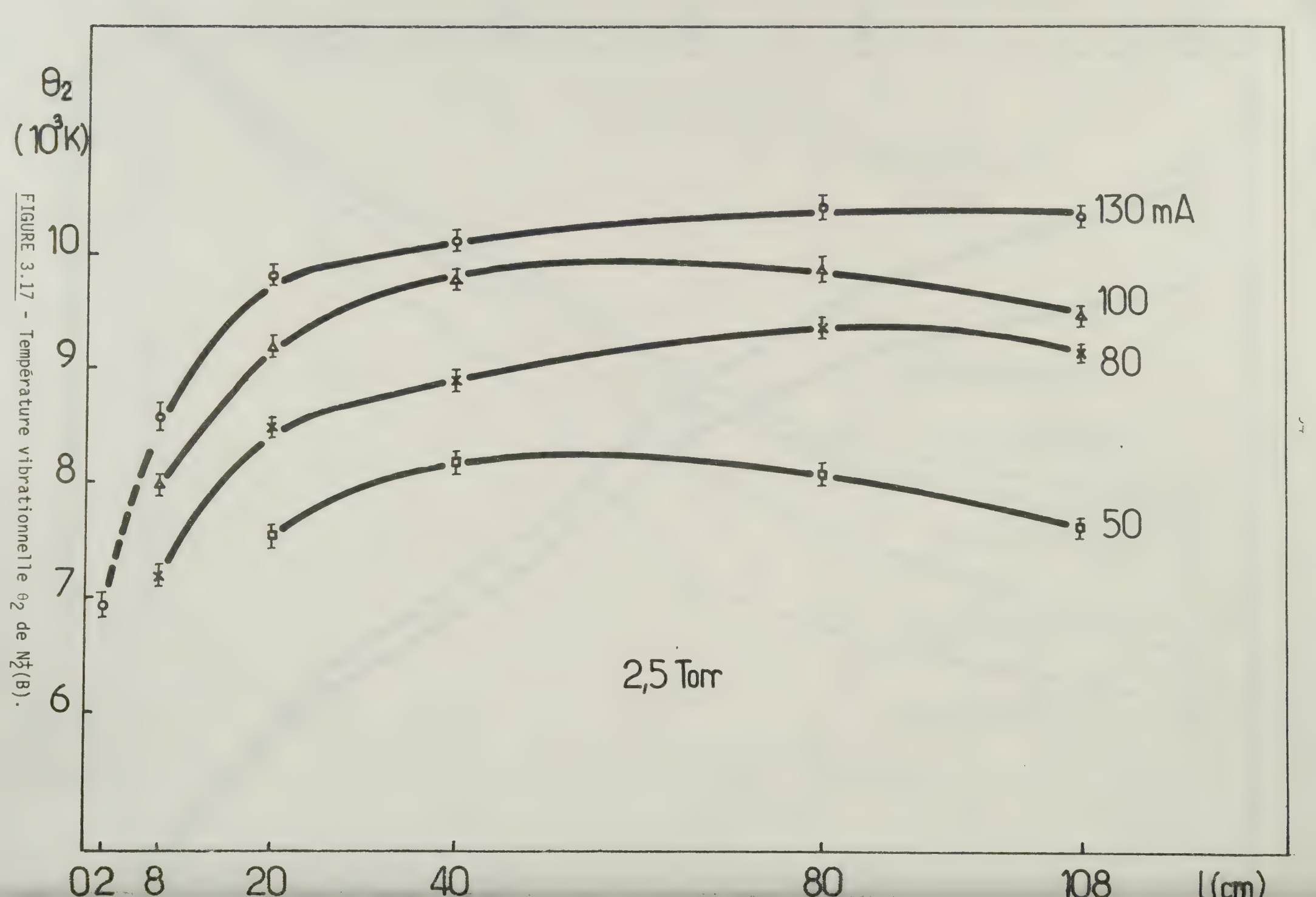


FIGURE 3.17 - Température vibrationnelle θ_2 de $N_2^+(B)$.

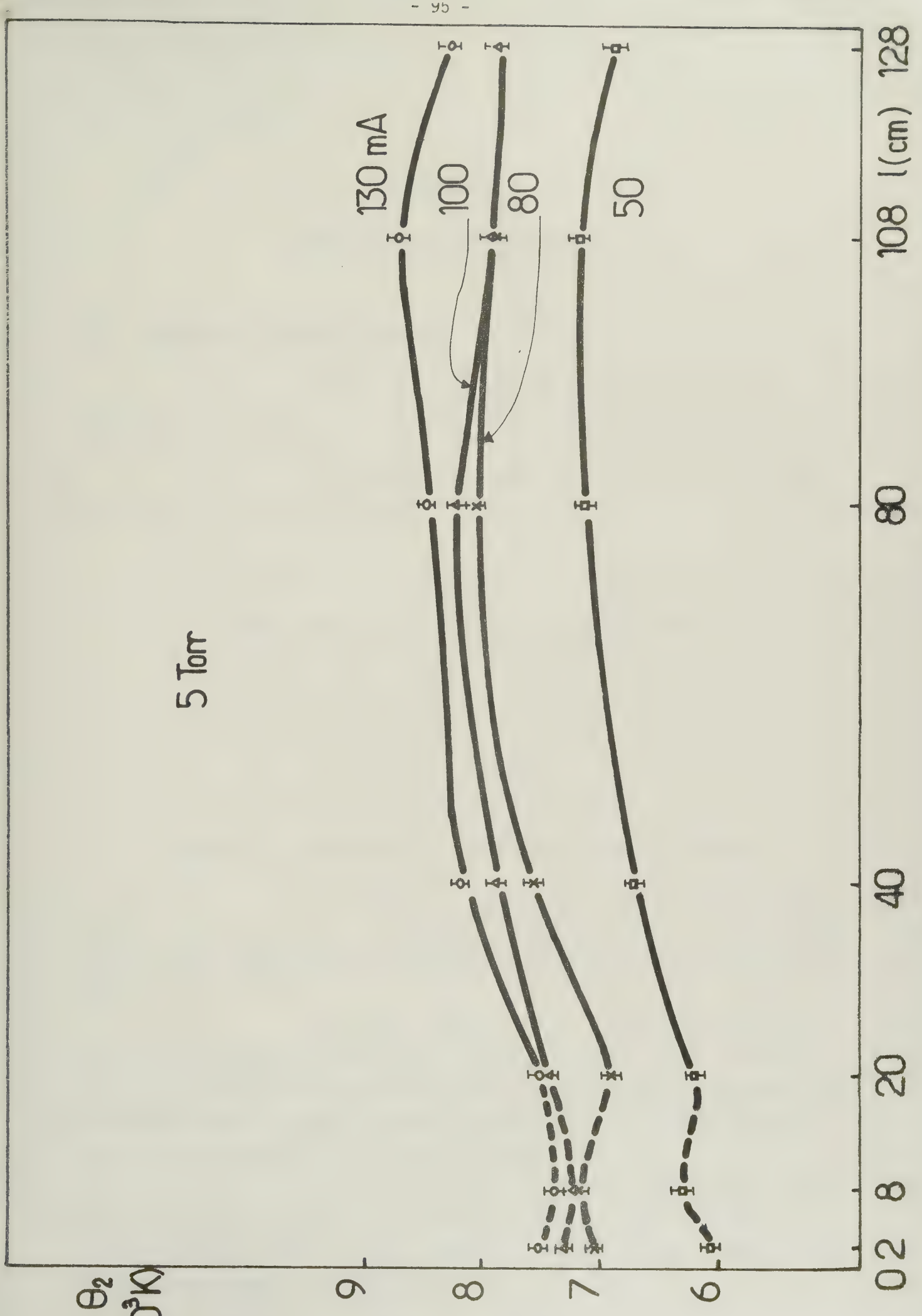


FIGURE 3.18 - Température vibrationnelle θ_2 de $N_2^+(B)$.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET COMMENTAIRES

IV.1 - COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE

Afin d'avoir des points de comparaison entre la théorie et l'expérience, C.Gorse et M.Capitelli ont fait des calculs avec des données correspondant à quelques-unes de nos conditions expérimentales.

Ces calculs, au nombre de trois, ont été effectués avec les conditions rassemblées dans le tableau IV.1.

P (Torr)	I (mA)	n_e (10^9 cm^{-3})	T (K)	E/N (10^{-16} $V.cm^2$)
1,2	50	2,5	490	7
2,5	130	10	700	5
5	130	8	900	6

TABLEAU IV.1 : Conditions de fonctionnement pour les calculs

L'évolution simultanée de la f.d.e. et de la distribution vibrationnelle $N_2(X,v)$ est ainsi calculée en fonction du temps de résidence dans la décharge. Nous présentons ces courbes sur les figures 4.1 à 4.6.

En ce qui concerne la f.d.e., on peut remarquer la présence importante d'électrons dans la queue de cette f.d.e., due comme nous l'avons décrit précédemment aux chocs superélastiques sur les molécules vibrationnellement excitées. De même, nous constatons un plateau important dans la distribution N_v, dû à l'efficacité des chocs V-V.

Il est important de remarquer que les temps d'établissement calculés pour les f.d.e. et les distributions N_v correspondent bien à l'ordre de grandeur des temps de résidence accessibles effectivement dans notre décharge, comme indiqué en II.4.

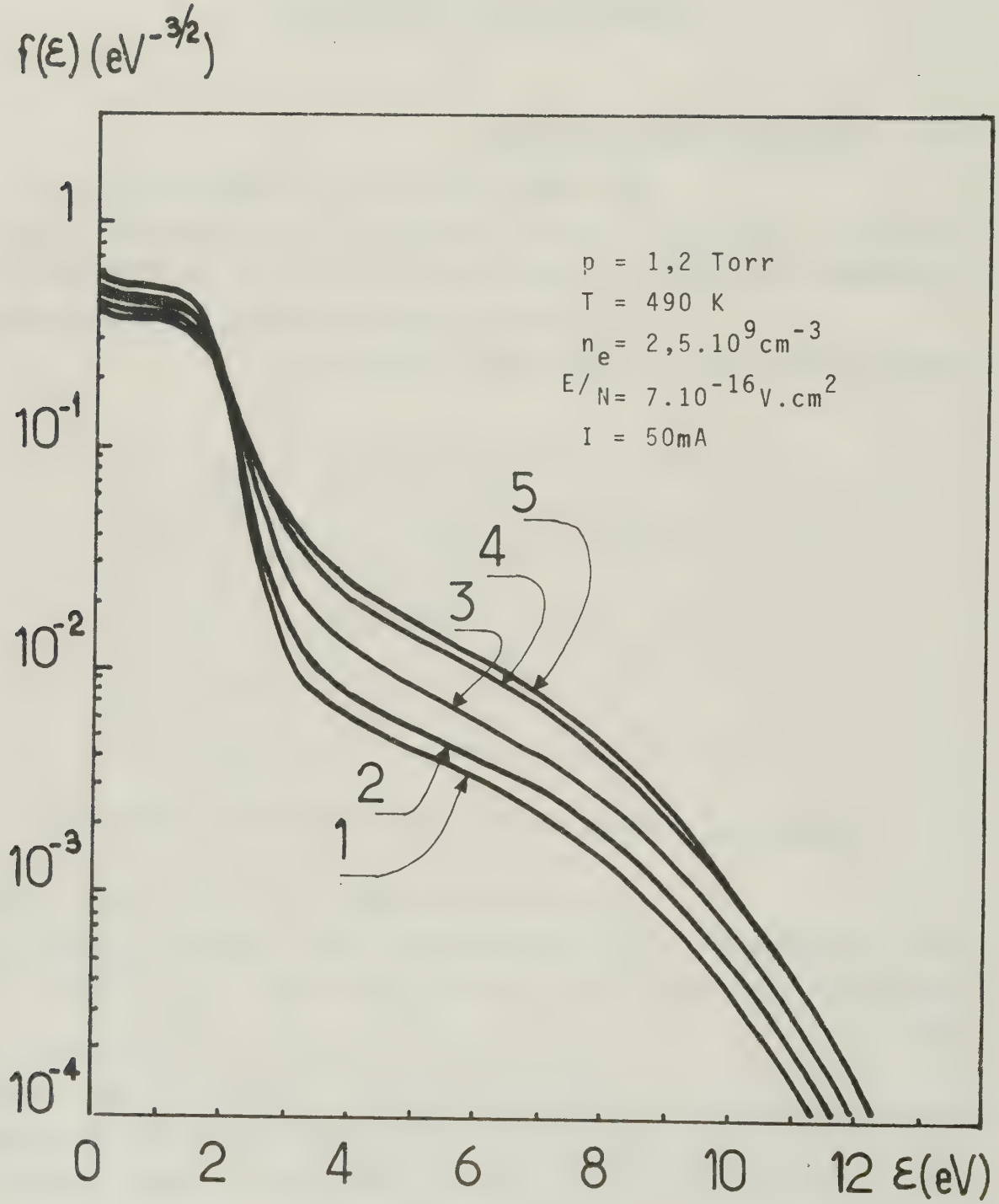


FIGURE 4.1 - Evolution de la f.d.e. (1 : 0 s ; 2 : 4.10^{-3}s - 2 cm ; 3 : $1,5.10^{-2}$s - 8 cm ; 4 : $4,5.10^{-2}$s - 24 cm ; 5 : $1,3.10^{-1}$s - 70 cm).

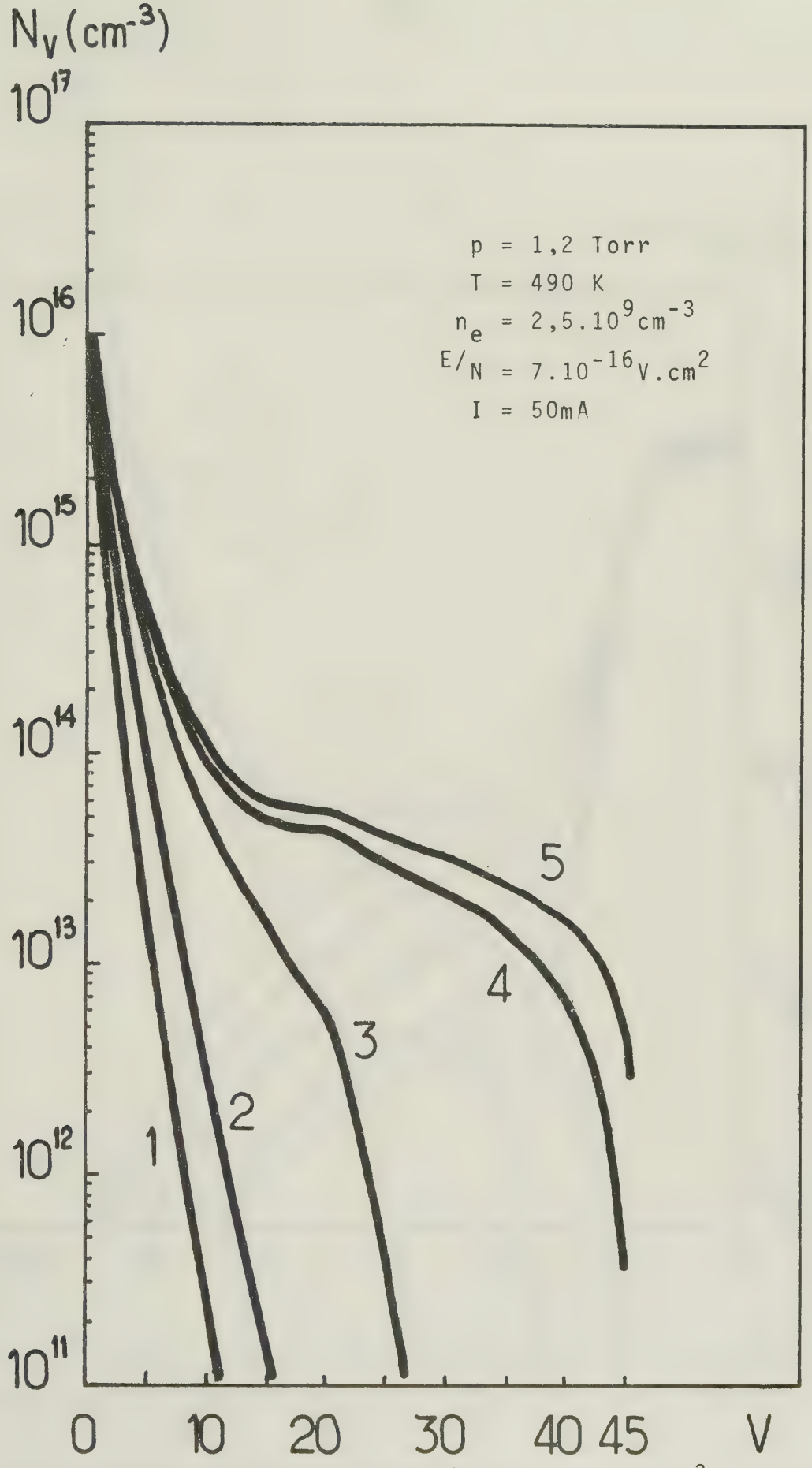


FIGURE 4.2 - Evolution de la distribution $[N_2(X,v)]$ (1 : 4.10^{-3}s - 2 cm ; 2 : $1,5.10^{-2}$s - 8cm ; 3 : $3,5.10^{-2}$s - 20cm ; 4 : $7,5.10^{-2}$s - 40cm ; 5 : 10^{-1}s - 60cm).

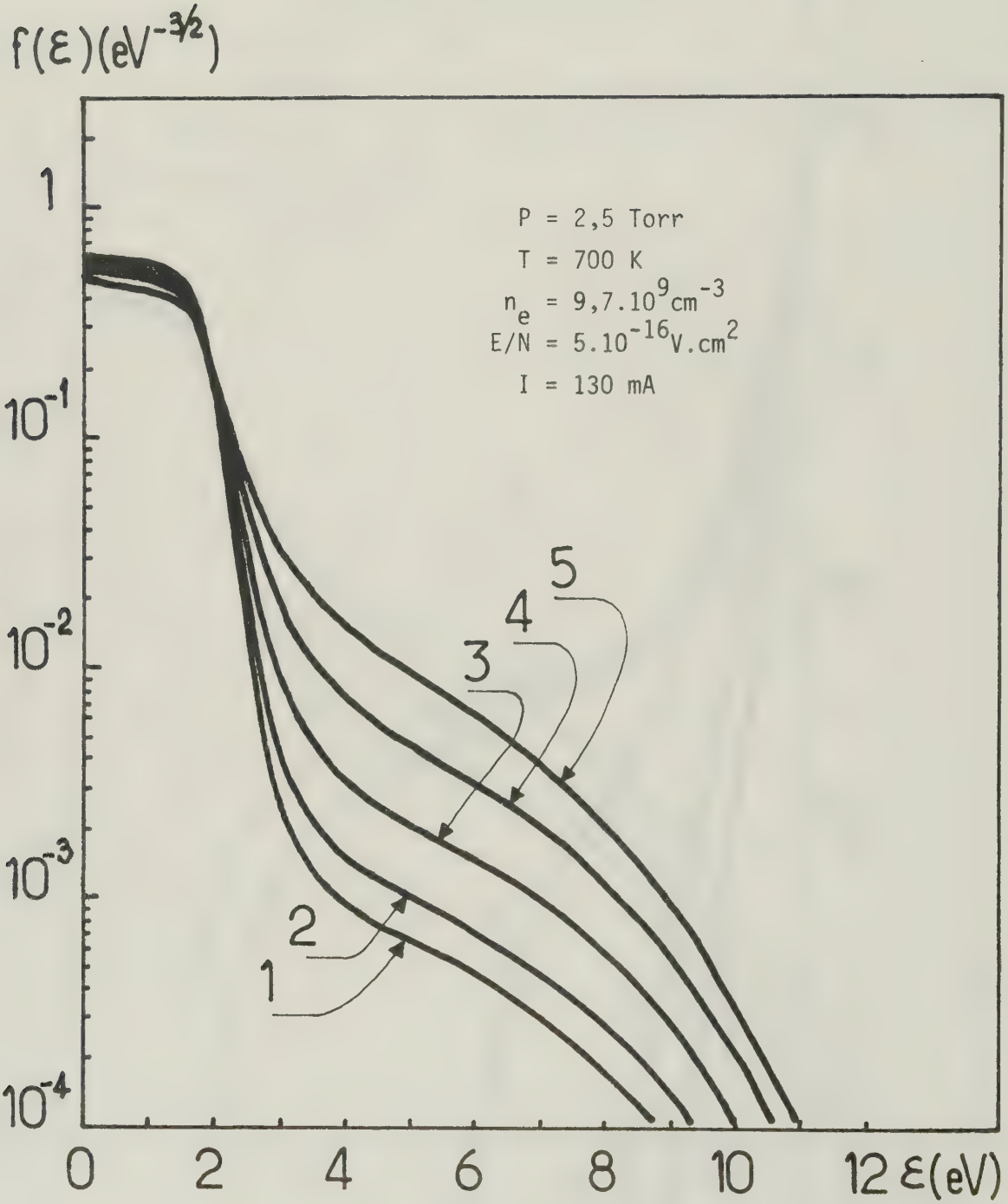


FIGURE 4.3 - Evolution de la f.d.e. (1 : 0 s ; 2 : $1{,}5.10^{-3}$s - 2,5cm ; 3 : 5.10^{-3}s - 8cm ; 4 : 10^{-2}s - 16cm ; 5 : $2{,}5\text{-}6.10^{-2}$s - 40-100cm).

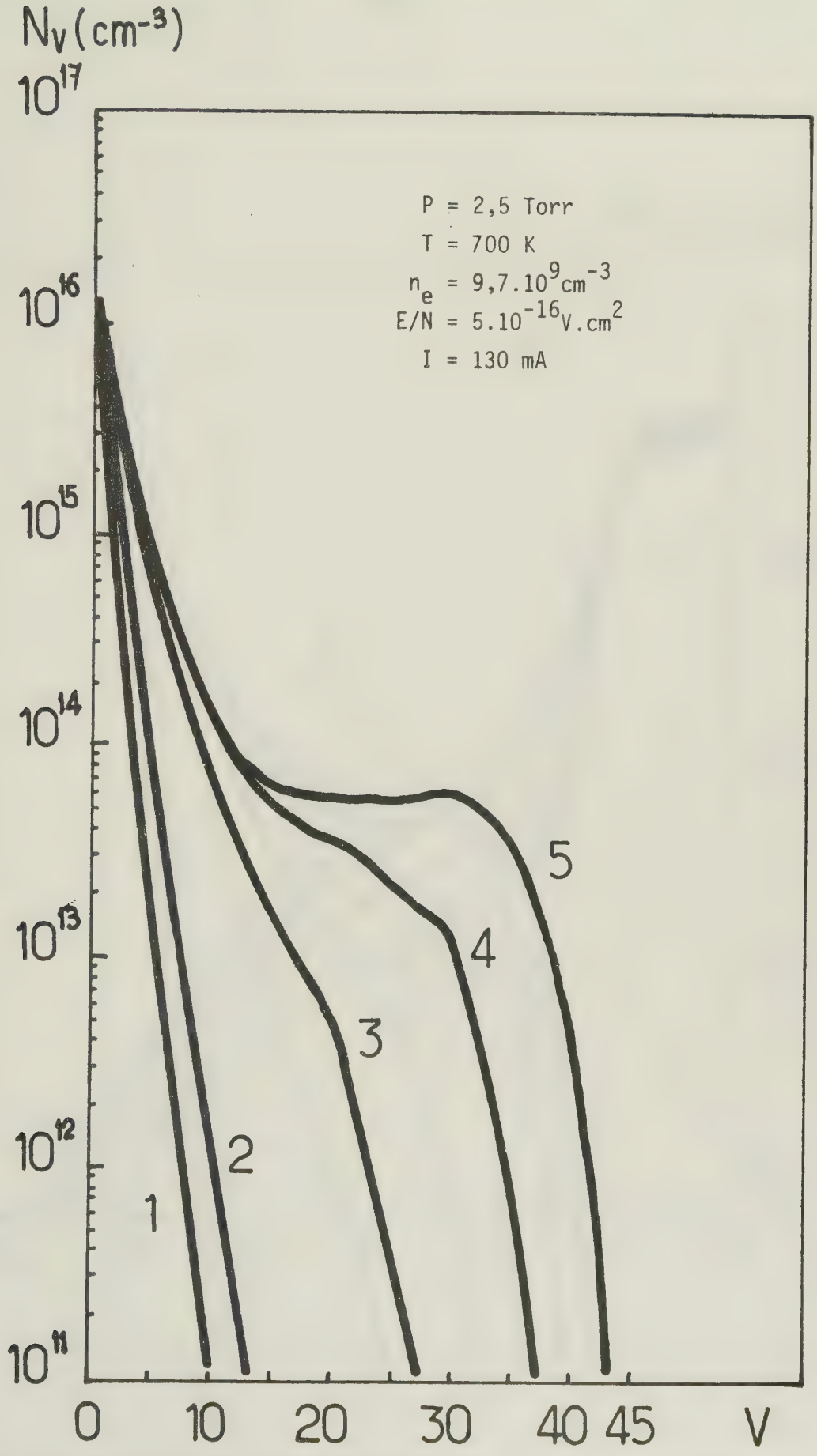


FIGURE 4.4 - Evolution de la distribution $[N_2(X,v)]$ (1 : $1{,}5.10^{-3}$s - 2,5cm ; 2 : 5.10^{-3}s - 8cm ; 3 : $1{,}55.10^{-2}$s - 25cm ; 4 : $2{,}55.10^{-2}$s - 40cm ; 5 : $5\text{-}7.10^{-2}$s - 80-100cm).

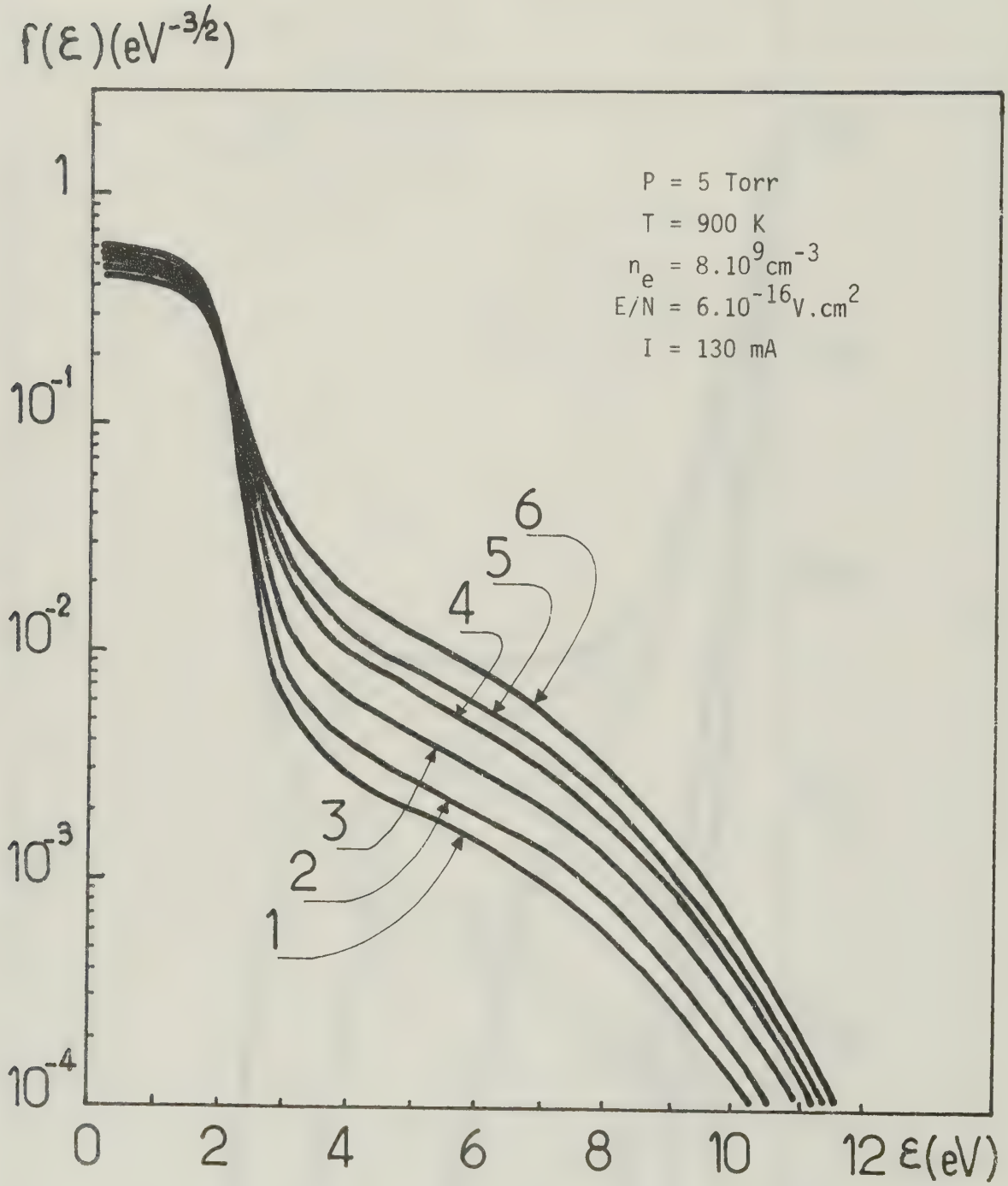


FIGURE 4.5 - Evolution de la f.d.e. (1 : 0 s ; 2 : $1{,}5.10^{-3}$s - 7cm ; 3 : $4{,}5.10^{-3}$s - 20cm ; 4 : $7{,}5.10^{-3}$s - 35cm ; 5 : 10^{-2}s - 46cm ; 6 : 2.10^{-2}s - 90cm).

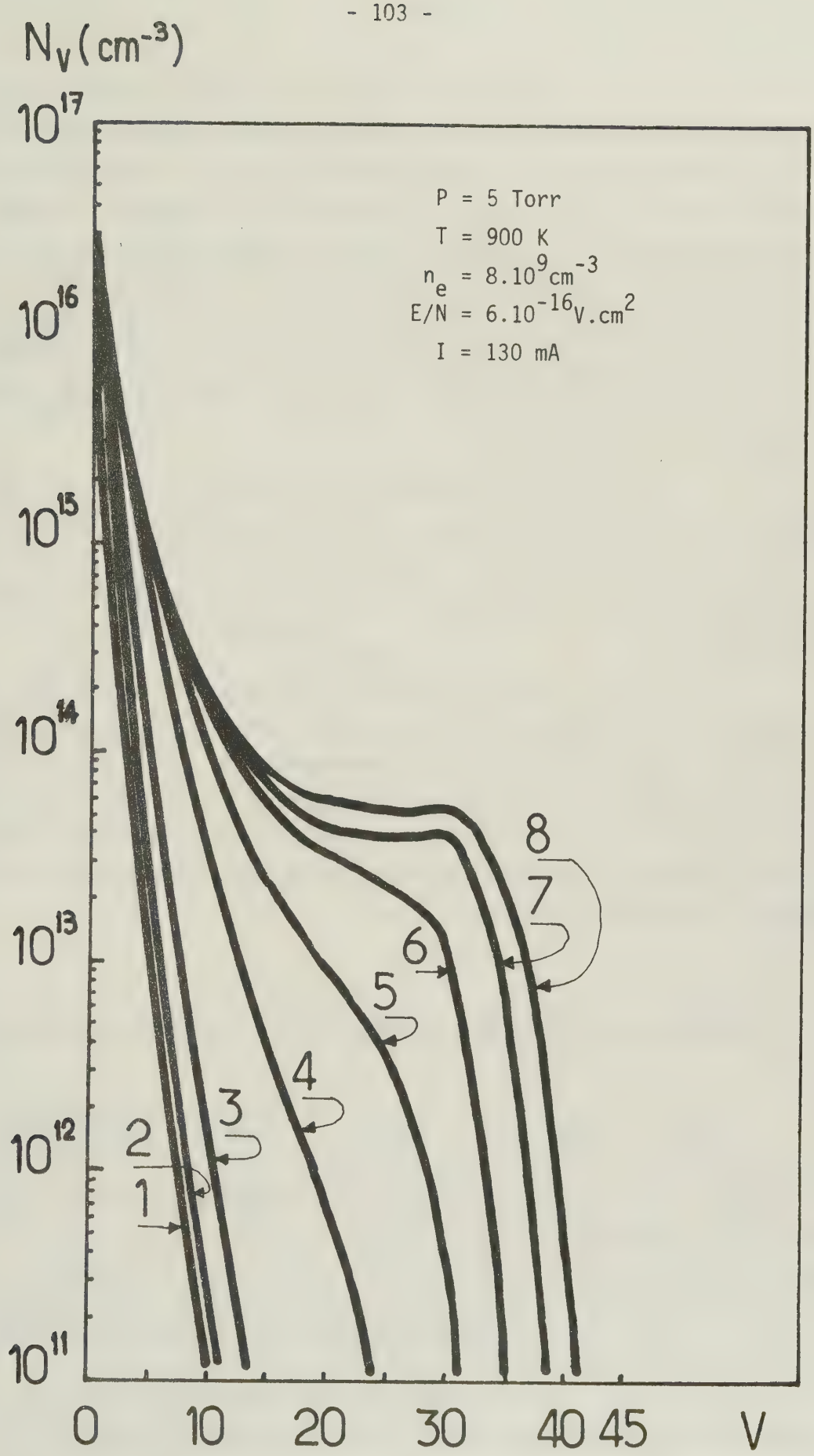


FIGURE 4.6 - Evolution de la distribution $[N_2(X,v)]$ (1:4,5.10^{-4}s-2cm ; 2:2.10^{-3}s-9cm ; 3:4,5.10^{-3}s-20cm ; 4:9.10^{-3}s-40cm ; 5:1,5.10^{-3}s-70cm ; 6:2.10^{-2}s-90cm ; 7:2,5.10^{-2}s-115cm ; 8:3.10^{-2}s-137cm).

Parmi les résultats du calcul théorique, nous nous intéressons principalement au bilan des populations des niveaux $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Nous présentons sur les figures 4.7 à 4.9, l'évolution de la population du niveau $(C^3\Pi_u,0)$, calculée en fonction du temps de résidence. La forme de ces courbes est à comparer avec les courbes expérimentales des figures 3.6 à 3.8 qui représentent, rappelons-le, l'intensité mesurée d'une raie dont le niveau émetteur est $N_2(C^3\Pi_u,0)$. Les figures 4.10 à 4.12 représentent l'évolution de la distribution vibrationnelle $N_2(C^3\Pi_u,v')$. Sur ces trois figures, nous avons également reporté les résultats obtenus expérimentalement dans notre décharge.

En ce qui concerne la population de l'ion $N_2^+(B)$, les premiers calculs ont été faits dans l'hypothèse d'un peuplement direct à partir de l'état fondamental $N_2(X)$. Les populations trouvées sont ainsi beaucoup trop basses. Nous ne les comparerons donc pas pour l'instant aux résultats expérimentaux.

Donc en comparant les résultats donnés par le modèle théorique et les résultats enregistrés, nous sommes confrontés à de sérieuses discordances. Avant de passer à l'interprétation de ces résultats et de rechercher les éventuelles raisons pour lesquelles les populations des niveaux $N_2(C)$ et $N_2^+(B)$ mesurées ne correspondent pas à celles calculées, nous allons examiner l'influence que peut avoir sur la validité des calculs le fait de négliger l'influence des parois.

IV.2 - INFLUENCE DES PAROIS SUR LA DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE DE $N_2(X,v)$

IV.2.1 - Théorie

Peu d'études exhaustives ont été menées sur le sujet. Néanmoins, le phénomène de désexcitation des molécules $N_2(X,v)$ sur les parois jouant un grand rôle dans les mécanismes de pertes dans les cavités laser et limitant ainsi le rendement du laser N_2-CO_2, quelques études théoriques et expérimentales ont eu lieu sur ce phénomène.

Divers mécanismes de désexcitation ont été proposés :

- échange d'énergie vibrationnelle entre les molécules du gaz et les molécules

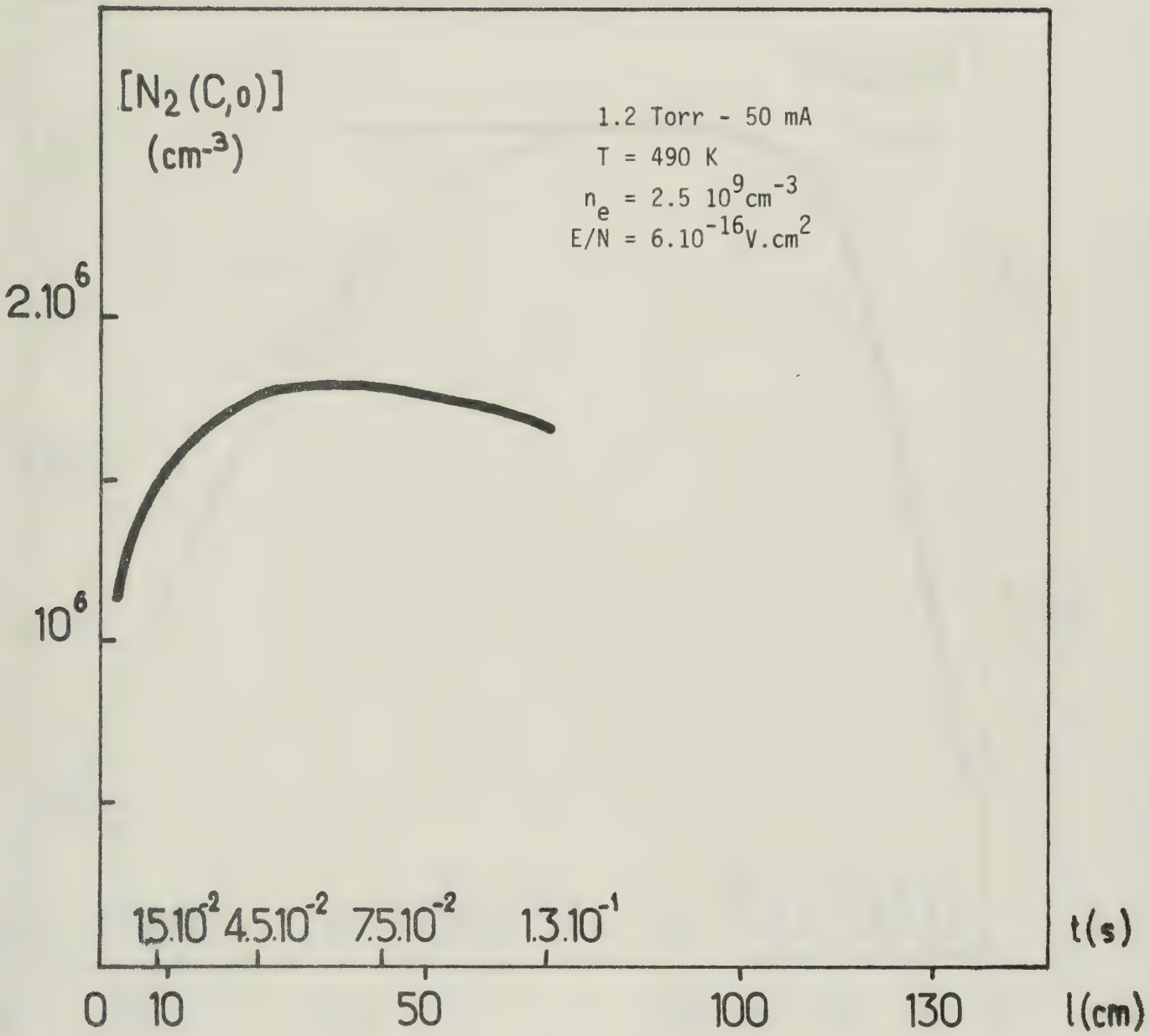


FIGURE 4.7 - Population de $N_2(C,0)$ (calcul).

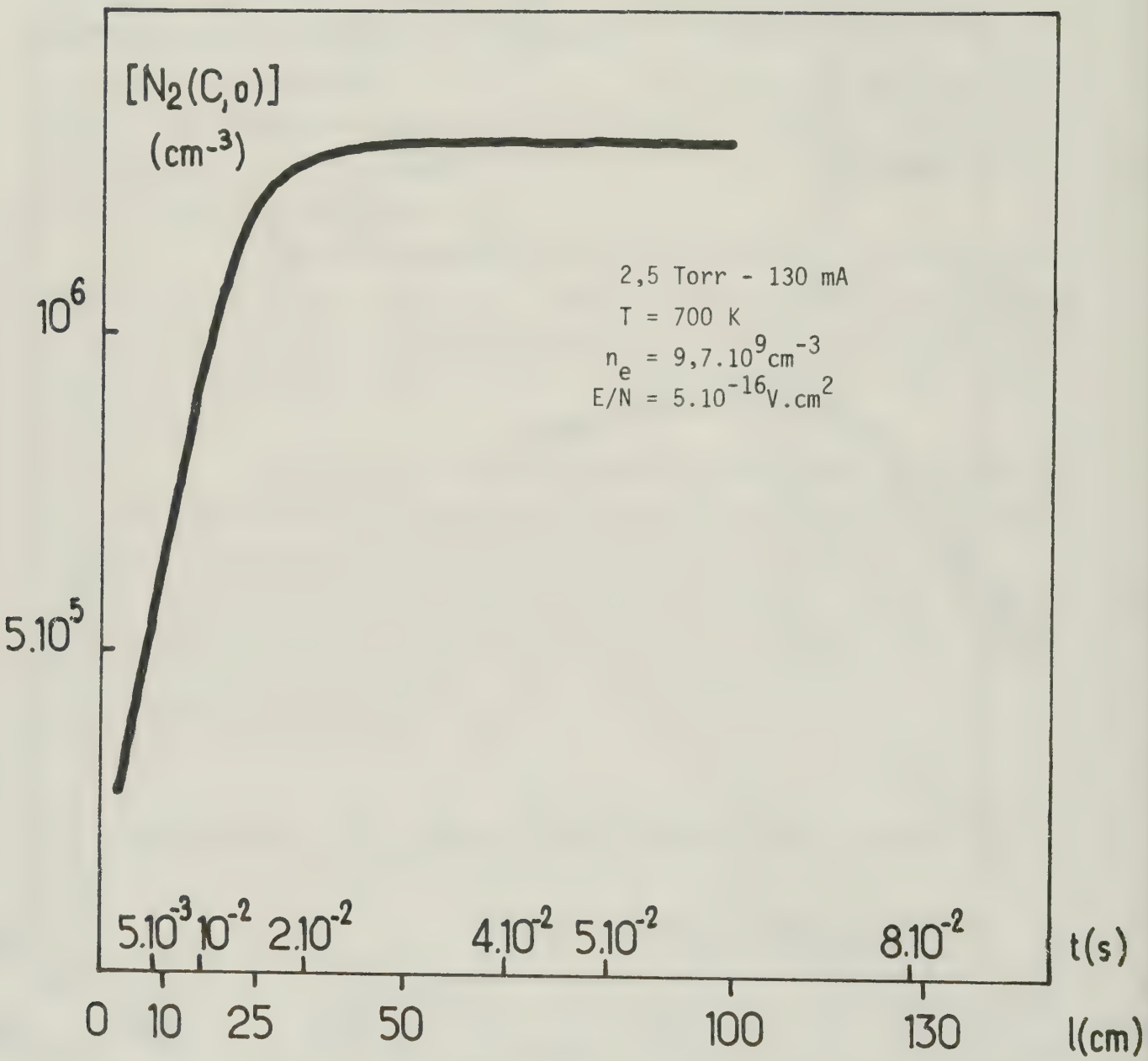


FIGURE 4.8 - Population de $N_2(C,0)$ (calcul).

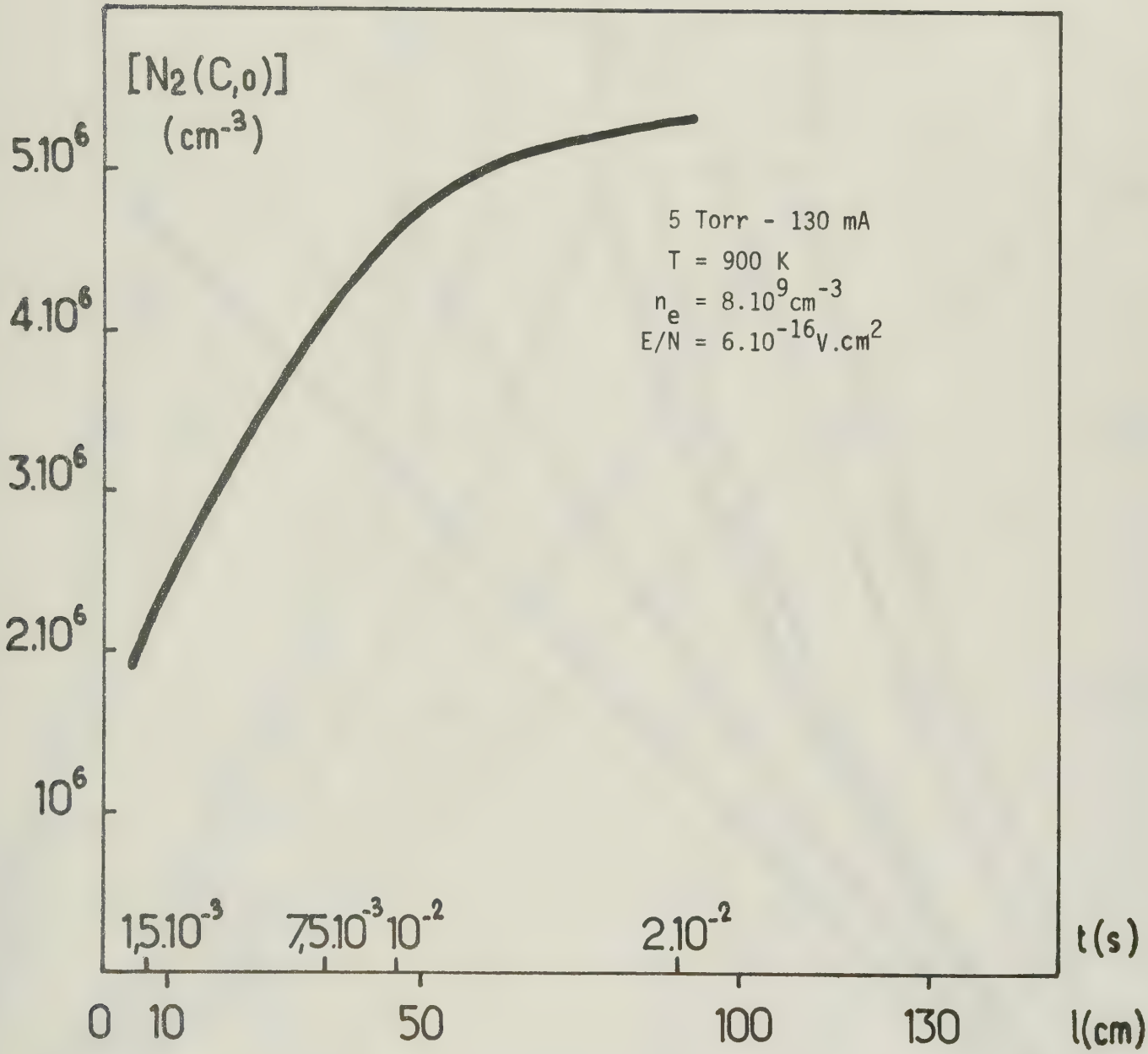


FIGURE 4.9 - Population de $N_2(C,0)$ (calcul).

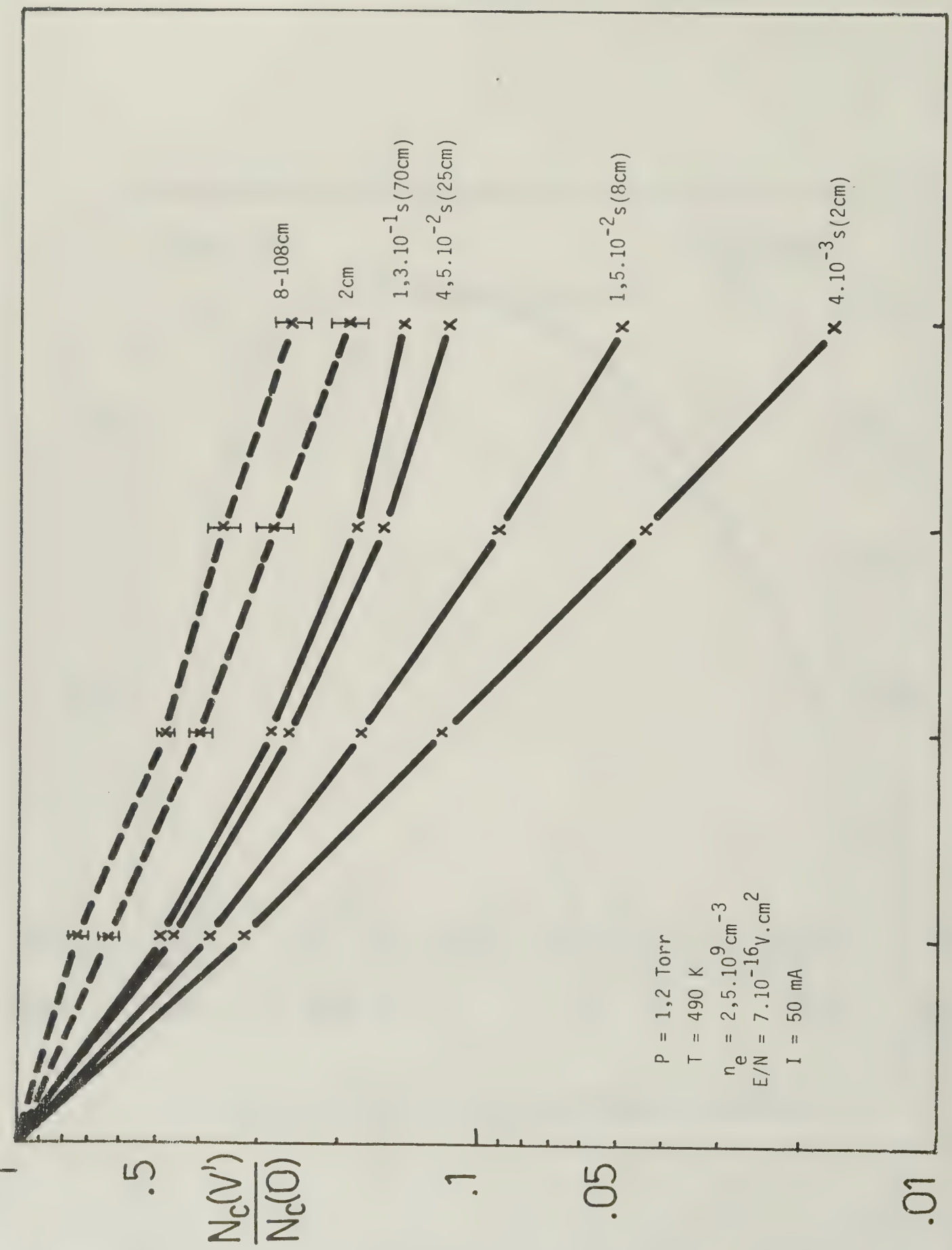


FIGURE 4.10 - Distribution vibrationnelle de $C^3\Pi_u$ (pointillés : expérience ; traits pleins : calcul).

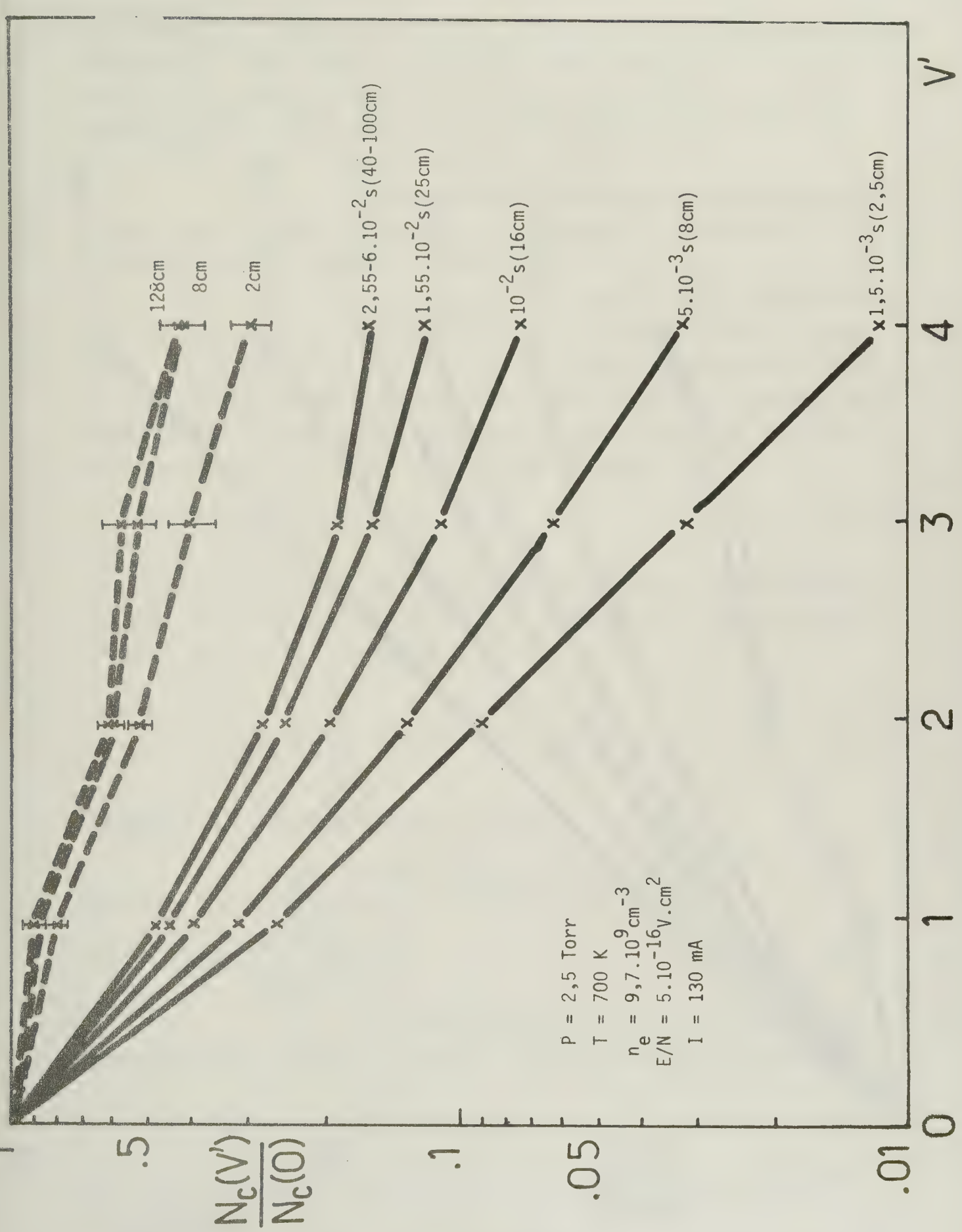


FIGURE 4.11 - Distribution vibrationnelle de $C^3\Pi_u$ (pointillés : expérience ; traits pleins : calcul).

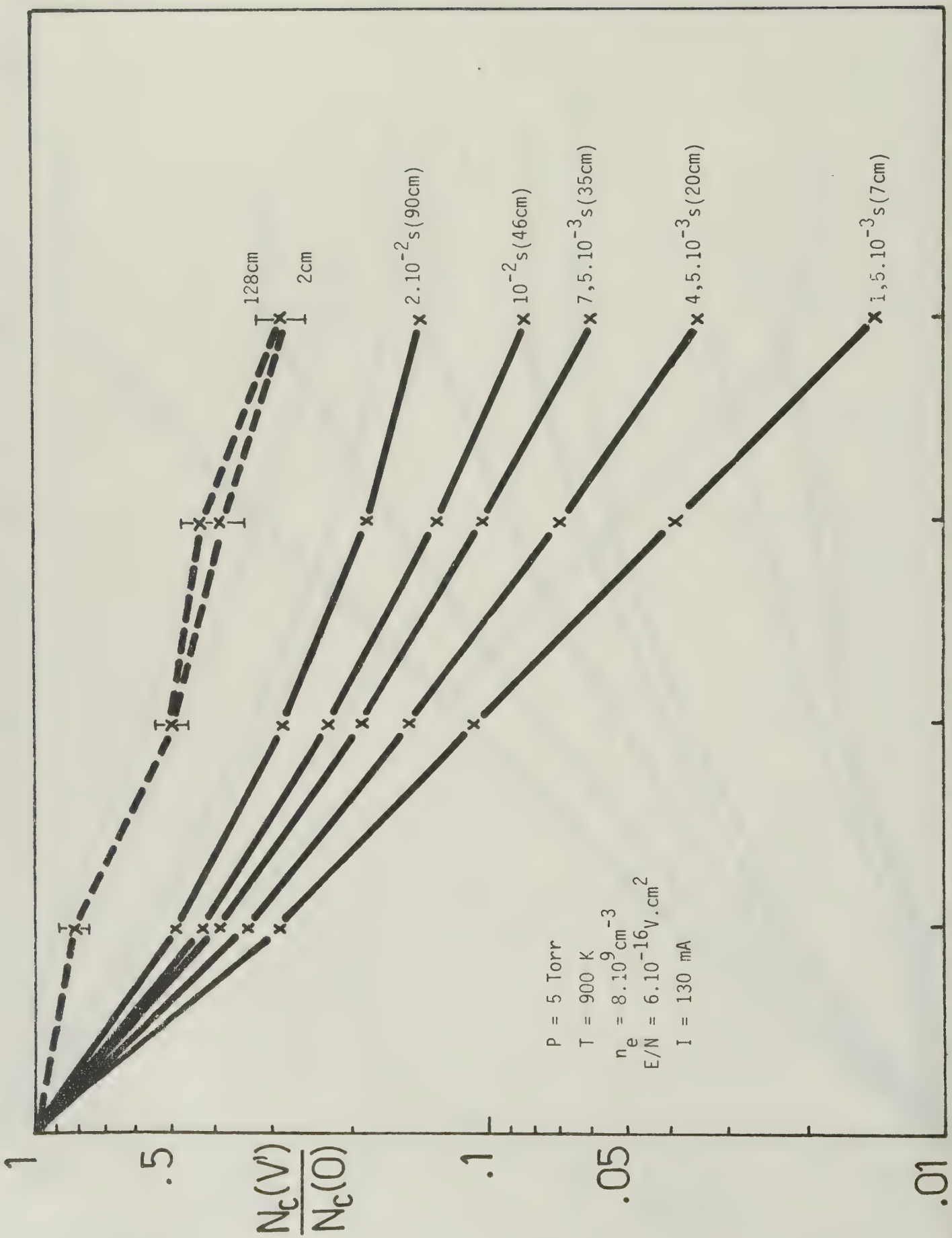


FIGURE 4.12 - Distribution vibrationnelle de $C^3\Pi_u$ (pointillés : expérience ; traits pleins : calcul).

adsorbées [51], - désexcitation lors de la migration en surface des molécules adsorbées [52], leur énergie vibrationnelle étant transférée à l'énergie de translation, - désexcitation lors de l'adsorption physique de la molécule excitée [53], ou - par un mécanisme de chimisorption, incluant l'existence d'une liaison chimique entre la surface et la molécule.

Il n'est pas dans notre propos de discuter de ces mécanismes, mais plutôt de voir dans quelles mesures ils interviennent et de calculer un ordre de grandeur de leur action.

La désexcitation des espèces excitées vibrationnellement sur les parois cause une décroissance de la densité N_v de ces espèces. Dans un volume U, si l'on appelle Γ le flux incident des molécules excitées arrivant sur une surface A, on peut écrire l'équation (4.1) ci-dessous, où le premier terme du second membre correspond à l'adsorption de ces molécules et le second terme à la désorption de ces mêmes molécules :

$$- U.\frac{dN_v}{dt} = \Gamma(1 - \theta)A - \nu_d \sigma A \qquad (4.1)$$

où θ est la fraction de sites déjà occupés sur les parois, σ la densité par unité de surface de sites occupés et ν_d la fréquence de la réaction de désorption (4.2) qui est réversible :

$$N_2(X,v,s) \underset{\nu_d^{-1}}{\overset{\nu_d}{\rightleftarrows}} N_2(X,v) + s \qquad (4.2)$$

l'indice s représentant un site sur la paroi.

On peut remarquer que si σ_o est la densité de tous les sites possibles, σ et θ sont reliés par la relation

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_o} \qquad (4.3)$$

En introduisant la désexcitation de la molécule vibrationnellement excitée sur la paroi - indépendamment de son mécanisme - :

$$N_2(X,v,s) \xrightarrow{\nu} N_2(X,v) \qquad (4.4)$$

où ν est la fréquence de désexcitation du processus (4.4), et en écrivant qu'à l'équilibre la densité de sites occupés ne varie pas :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\nu_d\sigma - \nu\sigma + \Gamma(1 - \theta) = 0 \qquad (4.5)$$

nous arrivons, par combinaison de (4.1) et (4.5) à l'équation suivante :

$$\frac{dN_v}{dt} = -\Gamma \frac{A}{U} \frac{\nu}{\nu + \nu_d} (1 - \theta) \qquad (4.6)$$

On définit alors le coefficient de désexcitation en surface :

$$\gamma = \frac{\nu}{\nu + \nu_d} (1 - \theta) \qquad (4.7)$$

d'où le terme de pertes dû à la désexcitation sur les parois :

$$\frac{dN_v}{dt} = - \gamma \Gamma \frac{A}{U} \qquad (4.8)$$

Le flux Γ a été calculé par R.Chandra [54], en utilisant les résultats de Motz et Wise [55]. Il s'exprime en fonction de la vitesse moyenne $\bar{c}$ des molécules excitées et du coefficient γ lui-même :

$$\Gamma = \frac{N_v \bar{c}}{4} + \frac{\gamma}{1 - \frac{\gamma}{2}} \alpha \qquad (4.9)$$

On rappelle :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \qquad (4.10)$$

où T est la température du gaz et M la masse de la molécule.

Dans (4.9), α est du même ordre de grandeur que $N_v\bar{c}$ [54]. Le facteur γ a été mesuré expérimentalement pour différents matériaux [56, 57 et ses références, 53]. Les différentes mesures se recoupent très bien. Il est à remarquer que pour l'azote sur le pyrex, la valeur donnée par les différentes sources est :

$$\gamma = 5.10^{-4} \qquad \text{ou} \qquad \gamma = 6.10^{-4}$$

On peut remarquer que ceci est dû au fait que θ est très faible (de l'ordre de 10^{-3}) et que :

$$\nu_d \gg \nu \qquad (4.11)$$

Retenant ces valeurs, nous constatons que le flux a donc pour valeur approchée :

$$\Gamma \# \frac{N_v \bar{c}}{4} \qquad (4.12)$$

L'équation (4.8) s'écrit alors :

$$\frac{dN_v}{dt} = - \gamma \frac{N_v \bar{c}}{4} \frac{A}{U} \qquad (4.13)$$

Dans un tube cylindrique, le rapport $\frac{A}{U}$ est donné par :

$$\frac{A}{U} = \frac{2}{R} \qquad (4.14)$$

où R est le rayon du tube

d'où $$\frac{dN_v}{dt} = - \gamma \frac{N_v \bar{c}}{2R} \qquad (4.15)$$

IV.2.2 - Estimation

Pour une température variant de 500 à 900 K, la vitesse moyenne des molécules varie de 6 à 8.10^4 $cm.s^{-1}$. R étant égal à 1 cm, la fréquence de désexcitation de $N_2(X,v)$ sur la paroi de pyrex est donc de l'ordre de 15 à 20 s^{-1}.

Afin de comparer ce terme de pertes sur les parois aux termes de relaxation dans le plasma dus aux chocs V.T et V.V, nous devons estimer les différents ordres de grandeur de ces termes exprimés dans les équations (1.13) et (1.10).

Avec l'aide du tableau I.4, à la température de 500 K, pour le niveau v = 1, l'ordre de grandeur de la fréquence de relaxation V.T est, pour une pression de 1,2 Torr, de l'ordre de 10^{-3} s^{-1}, très petit par rapport à la fréquence de pertes sur les parois. Mais, pour les niveaux vibrationnels bas, la fréquence (V.T) n'a que peu d'importance. Dans les mêmes conditions, en utilisant le tableau I.5, on peut estimer l'ordre de grandeur du terme

$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{V.V}$ à 5.10^{-14} $N_v N_w$ cm^{-3} s^{-1}. La fréquence (V.V) correspondante peut parfois être inférieure à la fréquence de pertes sur les parois. Nous nous en apercevons en nous référant aux densités N_v représentées sur les figures 4.2, 4.4 et 4.6.

Le terme de désexcitation sur les parois parait donc relativement important. Un effet que l'on peut soupçonner est probablement un ralentissement du peuplement de la distribution vibrationnelle et une modification de sa forme. La désexcitation sur les parois agirait sur des niveaux vibrationnels plus bas que la désexcitation (V.T) dans le plasma.

Cependant, en l'état actuel des recherches, il semble difficile de tenir compte de ce phénomène dans le modèle cinétique. En effet, le coefficient γ, donné par Black et al. [57], qui ont fait une étude assez détaillée sur différentes surfaces, semble ne concerner que le niveau v = 1. En effet, ces auteurs estiment avoir 90 % d'énergie vibrationnelle sur v = 1 dans leurs expériences. En outre, ce résultat a été trouvé en considérant que le coefficient de diffusion de $N_2(X,1)$ est le même que celui de $N_2(X,0)$, soit 150 cm^2 s^{-1}. A notre connaissance, il n'a été mesuré nulle part des coefficients de désexcitation, ou des coefficients de diffusion pour des $v > 1$. Les mesures de Egorov et al. [53], outre qu'elles ne concernent pas le pyrex, ne concernent certainement aussi que le niveau v = 1, bien que cela ne soit pas précisé. L'étude de Egorov est cependant intéressante car elle montre l'influence de la température et de la pression. L'article théorique récent de R.Chandra [54] étudie également l'influence de la température, mais pour les mêmes raisons que ci-dessus, il est difficile de s'en servir par manque de données sur les coefficients de diffusion de $N_2(X,v > 1)$.

IV.3 - BILAN CINETIQUE DE $N_2(C^3\Pi_u)$

Comme nous l'avons précédemment remarqué, l'évolution de la densité $N_2(C,0)$ calculée est différente de celle mesurée. De même, la distribution vibrationnelle calculée a une évolution et une forme qui ne correspondent pas à nos résultats expérimentaux. Avant de faire un bilan cinétique de l'état C, le plus complet possible, nous précisons le modèle cinétique utilisé dans les calculs de C.Gorse et M.Capitelli : le peuplement de C est dû uniquement à l'excitation électronique directe à partir de toute

la distribution vibrationnelle $N_2(X,v)$, la désexcitation radiative sur l'état B - désexcitation émettant le second système positif - est envisagée comme seul terme de perte. En considérant un état d'"équilibre instantané", le bilan s'écrit :

$$\left[N_2(C,v')\right] A^{v'}_{C,B} = n_e \sum_v \left(k_v^{C,v'} N_v\right) \qquad (4.16)$$

qui donne la densité $\left[N_2(C,v')\right]$ cherchée, avec $A^{v'}_{C,B}$ la probabilité de transition du niveau v' de C sur tous les niveaux de B et $k_v^{C,v'}$ le coefficient d'excitation du niveau v' de C à partir du niveau v de X de population N_v.

Le résultat théorique concernant la population de C s'explique donc par le peuplement progressif de la distribution $N_2(X,v)$ ainsi que de la queue de la f.d.e. Mais d'autres processus concernant l'état C peuvent être envisagés.

IV.3.1. Peuplement de $N_2(C)$

a) Collisions électroniques sur X

Pour une densité électronique de 10^9 à 10^{10} cm^{-3}, des densités de neutres de 2 à 6.10^{16} cm^{-3} et des coefficients d'excitation $k_v^{C,v'}$ calculés de l'ordre de 5.10^{-13} cm^3 s^{-1}, nous trouvons que le terme de peuplement par collisions électroniques est :

$$S_e^C \simeq 10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) Peuplement à partir de $N_2(E^3\Sigma_g^+)$

L'état $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ est un état métastable triplet dont le niveau v = 0 n'est situé qu'à 0,8 eV au-dessus de $N_2(C,0)$ et qui peut peupler l'état C de plusieurs façons, comme cela a été décrit par Burns et al. [58] :

- par une cascade radiative dont la probabilité d'émission a été chiffrée à 1840 s^{-1}, avec une incertitude d'un facteur 3,

- par un transfert collisionnel

$$N_2(E) + N_2 \xrightarrow{\nu_{E,C}} N_2(C) + N_2 \qquad (4.17)$$

dont la fréquence $\nu_{E,C}$ peut être estimée, entre 1 et 5 Torr, à 2.10^6-10^7 s^{-1} [58].

Aux pressions auxquelles nous travaillons, le transfert collisionnel de E vers C est donc beaucoup plus efficace que le peuplement par cascade radiative. Le terme de peuplement de C à partir de E peut alors s'écrire :

$$S_E^C = [N_2(E)]\nu_{E,C} \qquad (4.18)$$

Pour que ce terme soit à considérer, à savoir $s_E^C \geq S_e^C$, il faudrait que $[N_2(E)]$ soit supérieur à 10^6 cm^{-3}. Les calculs effectués par C.Gorse et M.Capitelli donnent des densités $[N_2(C)]$ de l'ordre de 10^6 cm^{-3} pour notre décharge, pour une excitation électronique directe. Ces calculs n'ont pas été faits pour $[N_2(E)]$ mais on peut considérer un processus de peuplement identique. En comparant les sections efficaces d'excitation électronique de C et E, données par Cacciatore [12],Cartwright [22] et Borst [59], on peut constater :

- la valeur maximale de σ_C est de l'ordre de $4.10^{-17} cm^2$ vers 15 eV [12],

- un pic de résonance est observé pour σ_E, d'environ 7.10^{-18} cm^2, à 12,2 eV par Borst et al. [59], suivi d'un processus non résonnant passant par un maximum de l'ordre de 10^{-18} cm^2 vers 24 eV [22].

Les deux états $N_2(C,E)$ paraissent avoir des termes de peuplement du même ordre de grandeur, peut-être plus faible pour $N_2(E)$. Comme la fréquence de destruction $\nu_{E,C}$ est inférieur à la fréquence d'émission radiative de l'état $N_2(C)$, qui vaut $2,5.10^7$ s^{-1}, on peut estimer que les populations des deux états pourront être voisines et on ne peut négliger S_E^C devant S_e^C.

Indiquons cependant que Tachibana et Phelps [60] estiment à 10 % seulement le peuplement de $N_2(C)$ à partir de $N_2(E)$ pour des valeurs de E/N supérieures à celles de notre décharge.

c) Peuplement à partir de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

L'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est également un état métastable triplet dont le niveau vibrationnel v = 0 est situé à 4,9 eV au-dessous de $N_2(C,0)$. Sa durée de vie est de l'ordre de 2s.

Plusieurs mécanismes de peuplement de l'état C à partir de l'état A ont été proposés :

- la réaction dite de pooling :

$$N_2(A) + N_2(A) \xrightarrow{k_{A,A}} N_2(C) + N_2(X) \qquad (4.19)$$

- la collision avec une molécule $N_2(X)$ vibrationnellement excitée :

$$N_2(A) + N_2(X,v) \longrightarrow N_2(C) + N_2(X) \qquad (4.20)$$

- l'excitation électronique :

$$e + N_2(A) \longrightarrow e + N_2(C) \qquad (4.21)$$

- la réaction (4.19) a été proposée par Stedman et Setser [61], puis par Hays et Oskam [62]. Le coefficient mesuré par Hays et Oskam a pour valeur :

$$k_{A,A} = 2{,}6.10^{-10}\ cm^3\ s^{-1}$$

Pour calculer le terme de peuplement de C par cette réaction de pooling, il nous faut connaître la densité des métastables $N_2(A)$. Nous nous servirons des valeurs trouvées par C.Cernogora [42,63] en régime statique avec un tube de même diamètre que le nôtre. Pour les conditions expérimentales qui correspondent aux calculs effectués, nous pouvons estimer que nous avons une densité $[N_2(A)]$ de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} cm^{-3}. Le terme de peuplement a alors une valeur de $2{,}5.10^{12}$ à $2{,}5.10^{14}$ $cm^{-3}\ s^{-1}$. Donc ce terme peut, dans certains cas, être du même ordre de grandeur que celui représentant l'excitation électronique directe de $N_2(X,v)$, S_e^C.

- la réaction (4.20) a été proposée, en complément de la réaction (4.19) par Ung [64,65] pour expliquer des observations en post-luminescence. Mais aucun ordre de grandeur n'a été donné. Il nous parait donc difficile d'estimer l'importance de ce mécanisme, bien que nous ayons certainement dans notre décharge des molécules $N_2(X,v)$ dans un état vibrationnel assez élevé (voir figures 4.2, 4.4 et 4.6) pour réaliser la réaction (4.20).

- Quant au mécanisme (4.21) que nous pourrions envisager, nous n'en connaissans pas son coefficient. Pour qu'il ait de l'importance, il faudrait que ce coefficient soit de l'ordre de 10^{-7} cm^3 s^{-1}, ce qui semble beaucoup trop grand pour les premiers niveaux vibrationnels $N_2(A,v)$ (réactions à seuil de 5 eV).

En conclusion, il nous semble que les mécanismes (4.19) et éventuellement (4.20) devraient être pris en compte. Pour appuyer cette affirmation, nous nous baserons sur la forme de la distribution vibrationnelle expérimentale et les valeurs des températures vibrationnelles associées. Stedman et Setser [61] obtiennent des populations relatives, par rapport à $N_2(C,0)$ de 1, 1, 0,66 et 0,5 pour les niveaux v = 0 à 3 dans leur post-décharge, en expliquant la formation de $N_2(C)$ par la réaction de pooling (4.19). Des calculs [66], effectués en considérant une excitation de C en deux étapes, via A, montrent une surpopulation des niveaux $v \neq 0$, par rapport à v = 0, dans une décharge microondes. Dans notre décharge, nous obtenons des distributions plus peuplées que celles calculées en ne tenant compte que de l'excitation électronique de $N_2(X,v)$. Nous remarquons aussi une population importante du niveau 1. La forme de ces distributions rappelle celles obtenues par Behnke et al. [67]. Les températures vibrationnelles T_v mesurées expérimentalement par ces derniers sont également très proches de celles que nous obtenons.

IV.3.2 - Destruction de $N_2(C)$

a) Cascade radiative

Dans le modèle retenu, l'état C est uniquement dépeuplé par cascade radiative vers B. La durée de vie des différents niveaux vibrationnels de C est de l'ordre de 40 ns - durée de vie très courte. La fréquence de perte radiative est donc de l'ordre de $2{,}5.10^7$ s^{-1}. Nous comparons cette fréquence à celle d'autres processus à éventuellement rajouter.

b) Quenching

Le quenching de $N_2(C^3{}_u)$ par $N_2(X)$ est décrit par la réaction :

$$N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \longrightarrow \text{produits} \qquad (4.22)$$

Le coefficient en a été mesuré par Calo, Axtmann et al. [48], ainsi que par Chen et al. [68]. Les fréquences de pertes par quenching, entre 1,2 et 5 Torr, peuvent être ainsi estimées de 5.10^5 à 2.10^6 s^{-1}. Nous pouvons donc conclure que l'affirmation du début du chapitre III, négligeant le quenching sur $N_2(C)$, est entièrement justifiée.

c) Diffusion

Nous pouvons rapidement voir que les pertes par diffusion sur les parois sont négligeables. Si nous prenons un coefficient de diffusion D de l'ordre de 150 cm^2 s^{-1}, comme pour $N_2(X,0)$ [57], ou pour $N_2(A)$ [62], et comme la longueur de diffusion dans notre tube à décharge de grande longueur et de rayon R est donnée par :

$$\Lambda = \frac{R}{2,4} \qquad (4.23)$$

la fréquence de pertes par diffusion, à supposer que toutes les molécules $N_2(C)$ arrivant sur les parois y sont détruites, est estimée à :

$$\frac{D}{\Lambda^2} = 864\ s^{-1} \qquad (4.24)$$

ce qui est totalement négligeable.

d) Collisions électroniques

La molécule, sur l'état C, peut être dissociée ou ionisée par des chocs électroniques. Ce processus est négligeable également car il faudrait un coefficient de réaction de l'ordre de 10^{-3} cm^3 s^{-1} pour le prendre en compte.

En conclusion, il nous parait justifié de ne considérer que le terme de pertes radiatives de l'état C ; ceci est dû à sa très faible durée de vie.

IV.4 - BILAN CINETIQUE DE $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

En ne tenant compte que de l'excitation électronique de l'ion moléculaire $N_2^+(B)$ directement à partir du fondamental $N_2(X,v)$, on

trouve des densités très faibles. Or nous enregistrons nettement les raies du premier système négatif, qui croissent d'ailleurs en fonction du temps de résidence dans la décharge. Il nous faut donc rechercher une cinétique plus complète de l'état B ionique.

Comme cela a été dit dans l'introduction, de nombreuses recherches ont eu lieu et se continuent pour tenter d'expliquer le phénomène de "pink afterglow" dans l'azote, dû justement à l'émission, principalement, du premier système négatif. Nous utiliserons ces travaux dans la discussion qui suit.

IV.4.1 - Peuplement de $N_2^+(B)$

La plupart des études faites sur l'état $N_2^+(B)$ envisagent sa création à partir de l'état fondamental ionique $N_2^+(X)$. Plusieurs schémas à partir de $N_2^+(X)$ ont été proposés. L'étude de Anketell [69] synthétise les travaux effectués.

Les trois mécanismes proposés sont :

- excitation par choc électronique :

$$N_2^+(X) + e \longrightarrow N_2^+(B) + e \qquad (4.25)$$

- choc sur une molécule vibrationnellement excitée sur son état fondamental :

$$N_2^+(X) + N_2(X,v) \longrightarrow N_2^+(B) + N_2(X) \qquad (4.26)$$

- choc sur une molécule excitée électroniquement, par exemple une molécule métastable comme $N_2(A)$:

$$N_2^+(X) + N_2(A) \longrightarrow N_2^+(B) + N_2(X) \qquad (4.27)$$

Nous pouvons comparer les ordres de grandeur des différents termes de création de $N_2^+(B)$, dont nous appelons la somme S^{B^+}

$$S^{B^+} = \left[N_2^+(X)\right]\left(k_{25}n_e + k_{26}\left[N_2(X,v)\right] + k_{27}\left[N_2(A)\right]\right) \qquad (4.28)$$

où k_{25}, k_{26}, k_{27} sont respectivement les coefficients des réactions (4.25) à (4.27).

Comparons d'abord les deux derniers termes. La densité de $N_2(A)$ estimée est au maximum de 10^{12} cm^{-3} [42,63]. Or la densité de $N_2(X,v)$, dans un niveau vibrationnel suffisamment élevé pour que (4.26) soit possible (par exemple $v > 12$), est rapidement supérieure à 10^{12} cm^{-3} (voir figures 4.2, 4.4 et 4.6). On peut raisonnablement estimer que le terme de création suivant (4.26) est plus probable que celui de (4.27) si toutefois la vitesse de réaction pour (4.27) ne dépasse pas de beaucoup celle de (4.26) à savoir $k_{26} \simeq 10^{-11}$ cm^3 s^{-1} suivant Anketell [69].

Il ne nous reste que les deux premiers termes de création de $N_2^+(B)$. Le premier a été proposé par Chen et Goodings [70] ; la section efficace de l'excitation électronique de $N_2^+(B)$ à partir de $N_2^+(X)$ a été mesurée par Crandall et al. [71], avec un pic à 3.10^{-16} cm^2 pour 3 eV environ soit $k_{25} \simeq 10^{-8}$ cm^3 s^{-1}. La densité n_e est de l'ordre de 10^9 à 10^{10} cm^{-3}, le processus (4.26) sera alors prépondérant pour $[N_2(X,v)]$ supérieure à 10^{13} cm^{-3}. La croissance progressive des raies ioniques observées dans notre décharge peut alors s'expliquer par le peuplement progressif des niveaux $N_2(X,v)$ susceptibles d'exciter $N_2^+(B)$. De même, pourrait-on ainsi expliquer l'évolution de la distribution vibrationnelle de $N_2^+(B,v')$ (figures 3.15 et 3.16). Il faut remarquer qu'il serait intéressant de vérifier ceci sur les niveaux $v' = 10$ ou 11 qui ont été repérés.

IV.4.2 - Destruction de $N_2^+(B)$

Comme pour $N_2(C)$, $N_2^+(B)$ a une durée de vie très courte (65.70 ns). La fréquence par désexcitation radiative se chiffre à $1{,}4.10^7$ s^{-1}.

La diffusion de l'ion N_2^+ a été étudiée par Brömer [72]. Les coefficients trouvés, du même ordre de grandeur que ceux de la molécule N_2, éliminent, de la même façon que pour $N_2(C)$, la diffusion par rapport à la désexcitation radiative. Nous ne retiendrons pas non plus l'éventualité de pertes dues à des collisions électroniques pour les mêmes raisons qu'en IV.3.2.

Le phénomène de quenching retiendra plus notre attention, car le coefficient est plus grand d'au moins un ordre de grandeur que celui concernant $N_2(C)$.

$$N_2^+(B^2\Pi_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \longrightarrow \text{produits} \qquad (4.29)$$

Les estimations du coefficient de quenching pour le niveau v = 0 varient de $3,4.10^{-10}$ cm^3 s^{-1}, obtenu par Chen et al. [68], à $7,5.10^{-10}$ cm^3 s^{-1}, mesuré par Tellinghuisen et al. [73]. Ce qui aboutit, pour des pressions comprises entre 1 et 5 Torr, à des fréquences de pertes de 10^7 à 10^8 s^{-1}, du même ordre de grandeur et même supérieures à la désexcitation radiative.

De plus, une étude récente (novembre 1981) menée par Neff [74] sur le quenching du niveau v = 1 de $N_2^+(B)$ par N_2 aboutit à des coefficients encore plus forts. Il donne une valeur de 2.10^{-9} cm^3 s^{-1}. Ces résultats sont à prendre avec prudence et demanderaient peut-être confirmation ; des recherches précédentes ayant abouti à des résultats opposés (quenching de $N_2^+(B,0)$ supérieur à celui de $N_2^+(B,1)$).

Nous pouvons cependant conclure que $N_2^+(B)$ ne peut être étudié, aux pressions auxquelles nous travaillons, en négligeant le quenching.

CONCLUSIONS

L'étude expérimentale entreprise a eu pour but d'étudier l'influence du temps de résidence sur la production de certaines espèces excitées de l'azote. Cette étude a été menée en collaboration avec l'équipe de M.Capitelli, à Bari, qui propose un modèle cinétique applicable notamment aux plasmas d'azote. Ce modèle explique assez bien les taux de dissociation et d'ionisation observés expérimentalement dans l'azote [10,12]. Il donne l'évolution des fonctions de distribution en énergie des électrons et des distributions vibrationnelles de $N_2(X,v)$ avec le temps de résidence de ces espèces dans la décharge.

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux et théoriques, nous avons mesuré les paramètres de notre décharge. La densité électronique varie entre 10^9 et 10^{10} cm^{-3} ; elle augmente avec le courant. Nous avons observé un maximum de cette densité vers la pression de 2,5 Torr. Le champ électrique, constant tout au long du tube à décharge, décroît avec le courant de décharge. Il augmente avec la pression, jusqu'à 45 V cm^{-1} pour p = 5 Torr. Le champ électrique, constant tout au long du tube à décharge, décroît avec le courant de décharge. Il augmente avec la pression, jusqu'à 45 V cm^{-1} pour p = 5 Torr. La température du gaz, déduite du spectre des raies de rotation du second système positif, a été mesurée pour les pressions 1,2, 2,5 et 5 Torr, entre 20 et 130 mA. Elle varie entre 400 et 900 K.

Les calculs concernant la f.d.e. et la distribution de $N_2(X,v)$ ont été faits avec ces paramètres, montrant que ces fonctions s'établissent progressivement durant un temps du même ordre de grandeur que le temps de résidence dans notre décharge. Nous avons remarqué que les parois jouent certainement un rôle important qui doit influencer et modifier les résultats. Pour notre part, nous pourrions voir les effets éventuels de tels phénomènes et utilisant un tube de rayon plus grand, où la désexcitation sur les parois serait d'une moindre importance.

Nous avons choisi d'étudier les deux états de courte durée de vie : $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Pour $N_2(C)$, les résultats obtenus montrent une température vibrationnelle plus élevée que celle obtenue par le calcul, et peu d'évolution au cours de la propagation des espèces dans la décharge. La cinétique de l'état C, telle qu'elle est actuellement considérée

dans le modèle de C.Gorse et M.Capitelli (peuplement direct de C par collisions électroniques sur l'état fondamental), parait incomplète en ce qui concerne l'excitation de ce niveau dans le type de décharge utilisé. Nous proposons d'ajouter le peuplement de l'état $N_2(C)$ à partir de l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par une réaction de pooling :

$$N_2(A) + N_2(A) \longrightarrow N_2(C,v) + N_2(X)$$

et un transfert collisionnel avec $N_2(X,v)$:

$$N_2(A) + N_2(X,v) \longrightarrow N_2(C,v) + N_2(X)$$

ainsi qu'à partir de l'état $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ par un transfert avec $N_2(X)$:

$$N_2(E) + N_2(X) \longrightarrow N_2(C,v) + N_2(X)$$

Ceci pourrait expliquer l'excitation plus forte sur les niveaux $v > 0$ de $N_2(C)$ et notamment sur le niveau $v = 1$.

Mais, il est bien évident que cela nécessite de faire un bilan cinétique sur les niveaux vibrationnels de A, et de connaître les coefficients des différentes réactions en distinguant chacun des niveaux vibrationnels de $C^3\Pi_u$ et $A^3\Sigma_u^+$. Ce travail n'est pas réalisé à l'heure actuelle.

Quant à la mesure que nous avons effectuée 2 cm après l'anode, il nous faut préciser que du fait même de la géométrie de notre décharge, nous devons éliminer ce point pour les comparaisons avec le calcul. Les intensités de raies enregistrées sont beaucoup plus fortes qu'ailleurs dans la décharge (voir figures 3.6 à 3.8). Cette région doit être caractérisée par un très fort rapport E/N. Nous avons d'ailleurs pû mettre en évidence une région d'émission très intense du second système positif immédiatement après l'anode et très près de la paroi.

En ce qui concerne $N_2^+(B)$, nous enregistrons une croissance des populations, ainsi que celle de l'excitation vibrationnelle, tout au long de la décharge. Ceci est certainement dû au peuplement progressif de la distribution de $N_2(X,v)$, prévu par le modèle (voir figures 4.2, 4.4 et 4.6). La réaction

$$N_2(X,v) + N_2^+(X) \longrightarrow N_2(X) + N_2^+(B) \quad \text{avec} \quad v > 12$$

supplante en effet l'excitation électronique de $N_2^+(X)$ vers $N_2^+(B)$ lorsque les concentrations $[N_2(X,v>12)]$ atteignent des valeurs de 10^{13} cm^{-3}, à des temps de résidence d'environ 10 ms, soit à des positions supérieures à 20 cm. Dans la décharge utilisée, c'est effectivement à de telles distances que nous constatons une croissance des populations de $N_2^+(B)$. Un bilan complet doit également prendre en compte le quenching de $N_2^+(B)$ par N_2, quenching relativement fort aux pressions auxquelles nous travaillons.

Bien évidemment, il parait, en l'état actuel des connaissances, relativement difficile de modéliser cette cinétique. Cela nécessite tout d'abord la connaissance précise de la cinétique de $N_2^+(X)$, y compris sur les différents niveaux vibrationnels. Ceci n'est encore qu'approché ; les mécanismes de formation de $N_2^+(X)$ sont encore à l'étude.

En conclusion, il est nécessaire de bien connaître la cinétique de $N_2(A)$ sur ses différents niveaux vibrationnels pour bien comprendre la cinétique de $N_2(C)$; et la cinétique de $N_2^+(X)$ pour expliquer celle de $N_2^+(B)$. Nous avons mis en évidence le rôle du temps de résidence dans l'excitation des molécules $N_2(X,v)$ et par voie de conséquence de celle des ions $N_2^+(B)$.

* *
*

REFERENCES

[1] J.M. BARONNET, J.F. COUDERT, J. RAKOWITZ, E. BOURDIN, P. FAUCHAIS, 4th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Zurich (1979), 349 ;
M. LOCQUENEUX-LEFEBVRE, F. ETILE, R. BEN AIM, 4th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Zurich (1979), 366.

[2] H. MICHEL, M. GANTOIS, 18th Int. Conf. on Heat Treatment of Materials, Detroit (1980).

[3] E.C. ZIPF, Nature 287 (1980) 523 ;
E.C. ZIPF, S.S. PRASAD, Nature 287 (1980) 525.

[4] N. LEGAY-SOMMAIRE, I. HENRY, F. LEGAY, C.R.A.S. 269 (1965) 3339 ;
P. BARCHEWITZ, L. DORBEC, A. TRUFFERT, R. FARRENO, P. VAUTIER, C.R.A.S. 260 (1965) 3581 ;
C.K.N. PATEL, P.K. TIEN, J.H. MCFEE, Appl. Phys. Letters 7 (1965) 290.

[5] M. CAPITELLI, M. DILONARDO, Chem. Phys. 24 (1977) 417.

[6] M. CAPITELLI, M. DILONARDO, Rev. Phys. Appl. 13 (1978) 115.

[7] M. CAPITELLI, E. MOLINARI, Topics Curr. Chem. 90 (1980) 59.

[8] M. CAPITELLI, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 1721.

[9] M. CAPITELLI, C. GORSE, G.D. BILLING, Chem. Phys. 52 (1980) 299.

[10] M. CAPITELLI, M. DILONARDO, C. GORSE, Chem. Phys. 56 (1981) 29.

[11] M. CAPITELLI, C. GORSE, A. RICARD, J. Physique Lettres 42 (1981) L185.

[12] M. CACCIATORE, M. CAPITELLI, C. GORSE, à paraître dans Chem. Phys.

[13] T. HOLSTEIN, Phys. Rev. 70 (1946) 367.

[14] W.L. NIGHAN, Phys. Rev. A 2 (1970) 1989.

[15] S.D. ROCKWOOD, Phys. Rev. A 8 (1973) 2348.

[16] L.S. FROST, A.V. PHELPS, Phys. Rev. 127 (1962) 1621.

[17] A.G. ENGELHAROT, A.V. PHELPS, Phys. Rev. 131 (1963) 2115.

[18] O. KLEIN, S. ROSSELAND, Z. Physik 4 (1921) 46.

[19] E. GERJUOY, S. STEIN, Phys. Rev. 97 (1955) 1671 ; 98 (1955) 1848.

[20] N. CHANDRA, A. TEMKIN, Phys. Rev. A13 (1976) 188 ; A14 (1976) 507 ; NASA TN D-8347 (1976).

[21] L.A. NEWMAN, T.A. DE TEMPLE, J. Appl. Phys. 47 (1976) 1912.

[22] D.C. CARTWRIGHT, S. TRAJMAR, A. CHUTJIAN, W. WILLIAMS, Phys. Rev. A16 (1977) 1041 ;
A. CHUTJIAN, D.C. CARTWRIGHT, J. TRAJMAR, Phys. Rev. A16 (1977) 1052.

[23] D.C. CARTWRIGHT, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3855.

[24] K.A. BERRINGTON, P.G. BURK, W.D. ROBB, J. Phys. B8 (1975) 2500.

.../...

[25] E.J. STONE, E.C. ZIPF, Phys. Rev. A4 (1971) 610.
[26] E. BROOK, M.F.A. HARRISON, A.C.H. SMITH, J. Phys. B11 (1978) 3115.
[27] G.J. SCHULZ, Phys. Rev. 125 (1962) 229 ; 135 (1964) A988.
[28] R. HAAS, Z. Phys. 148 (1957) 177.
[29] J.J.N. BONESS, G.J. SCHULZ, Phys. Rev. A8 (1973) 2883.
[30] M. GRYZINSKI, Phys. ev. 138 (1965) A305 ; A322 ; A336.
[31] E. BAUER, C.D. BARTKY, J. Chem. Phys. 43 (1965) 2466.
[32] D. RAPP, P. ENGLANDER-GOLDEN, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1464.
[33] A.G. ENGELHARDT, A.V. PHELPS, C.G. RISK, Phys. Rev. 135 (1964) A1566.
[34] G.D. BILLING, E.R. FISHER, Chem. Phys. 43 (1979) 395 ;
G.D. BILLING, Chem. Phys. Lett. 76 (1980) 178.
[35] R.N. SCHWARTZ, Z.I. SLAWSKY, K.H. HERZFELD, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1591 ;
J. KECK, G. CARRIER, J. Chem. Phys. 43 (1965) 2284 ;
K.N.C. BRAY, J. Phys. B 1 (1968) 705.
[36] H.K. SHIN, J. Chem. Phys. 74 (1981) 2866.
[37] M.C. HENDERSON, J. Acoust. Soc. Am. 34 (1962) 349 ;
P.W. HUBER, A. KANTROVITZ, J. Chem. Phys. 15 (1947) 275 ;
S.J. LUKASIK, J.E. YOUNG, J. Chem. Phys. 27 (1957) 1149 ;
J.G. CLOUSTON, A.G. GAYDON, I.I. GLASS, Proc. Roy. Soc. A 248 (1958) 429 ;
R.C. MILLIKAN, D.R. WHITE, J. Chem. Phys. 39 (1963) 98 ; 3209.
[38] C.E. TREANOR, J.W. RICH, R.G. REHM, J. Chem. Phys. 48 (1968) 1798.
[39] L.S. POLAK, P.A. SERGEEV, D.I. SLOVETSKI, High Temp. 15 (1977) 13.
[40] K.H. BECKER, E.H. FINK, W. GROTH, W. JUD, D. KLEY, Discuss. Faraday Soc. 53 (1972) 35.
[41] A. OVSYANNICOV, Microwave and laser diagnostics, dans : Réactions under plasmas conditions, Vol. 1, Ed. Venugopalan, John Wiley (1971) p. 487.
[42] G. CERNOGORA, Thèse d'Etat, Univ. Paris-Sud, Orsay (1980).
[43] G. CERNOGORA, Communication privée.
[44] A.M. POINTU, Les sondes électrostatiques, Rapport interne L.P. 151, Laboratoire de Physique des Plasmas, Orsay (1974).
[45] N. SADEGHI, D.W. SETSER, Chem. Phys. Lett. 77 (1981) 304.
[46] A. ROTEM, I. NADLER, S. ROSENWAKS, Chem. Phys. Lett. 83 (1981) 281.
[47] A. LOFTHUS, P.H. KRUPENIE, J. Phys. Chem. Ref. Data 6 (1977) 113.
[48] J.M. CALO, R.C. AXTMANN, R.G. PERSING, Rev. Sci. Instr. 41 (1970) 1639 ;
J.M. CALO, R.C. AXTMANN, J. Chem. Phys. 54 (1971) 1332.
[49] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Tome I, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Comp. (1950).

.../...

[50] J. JOLLY, M. TOUZEAU, A. RICARD, J. Phys. B 14 (1981) 473.
[51] M. KOVACS, D.R. RAO, A. JAVAN, J. Chem. Phys. 48 (1968) 3339.
[52] T.F. HUNTER, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2641.
[53] V.I. EGOROV, Y.M. GERSHENZON, V.B. ROZENSHTEIN, S.Y. UMANSKII, Chem. Phys. Lett. 20 (1973) 77.
[54] R. CHANDRA, J. Chem. Phys. 75 (1981) 5153.
[55] H. MOTZ, H. WISE, J. Chem. Phys. 32 (1960) 1893.
[56] J.E. MORGAN, H.I. SCHIFF, Can. J. Chem. 41 (1963) 903.
[57] G. BLACK, H. WISE, S. SCHECHTER, R.L. SHARPLESS, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3526.
[58] D.J. BURNS, D.E. GOLDEN, D.W. GALLIARDT, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2616.
[59] W.L. BORST, W.C. WELLS, E.C. ZIPF, Phys. Rev. A 5 (1972) 1744.
[60] K. TACHIBANA, A.V. PHELPS, J. Chem. Phys. 71 (1979) 3544.
[61] D.H. STEDMAN, D.W. SETSER, J. Chem. Phys. 50 (1969) 2256.
[62] G.N. HAYS, C.J. TRACY, A.R. DEMONCHY, H.J. OSKAM, Chem. Phys. Lett. 14 (1972) 352 ;
G.N. HAYS, H.J. OSKAM, J. Chem. Phys. 59 (1973) 1507.
[63] G. CERNOGORA, L. HOCHARD, M. TOUZEAU, C.M. FERREIRA, J. Phys. B 14 (1981) 2977.
[64] A.Y.M. UNG, Chem. Phys. Lett. 32 (1975) 193.
[65] A.Y.M. UNG, J. Chem. Phys. 72 (1980) 3731.
[66] M. LOCQUENEUX-LEFEBVRE, A. RICARD, Rev. Phys. Appl. 12 (1977) 1213.
[67] J.F. BEHNKE, P. GRIGULL, H. SCHEIBNER, Rapport 1977-78, Université de Greifswald, p. 67.
[68] C.H. CHEN, M.G. PAYNE, G.S. HURST, J.P. JUDISH, J. Chem. Phys. 65 (1976) 3863.
[69] J. ANKETELL, Can. J. Phys. 55 (1977) 1134.
[70] S.L. CHEN, J.M. GOODINGS, J. Chem. Phys. 50 (1969) 4335.
[71] D.H. CRANDALL, W.E. KAUPPILA, R.A. PHANEUF, P.O. TAYLOR, G.H. DUNN, Phys. Rev. A 9 (1974) 2545.
[72] H.H. BROMER, F. DOBLER, Z. Physik 185 (1965) 278.
[73] J.B. TELLINGHUISEN, C.A. WINKLER, C.G. FREEMAN, M.J. MCEWAN, L.F. PHILLIPS, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 68 (1972) 833.
[74] S.H. NEFF, J. Chem. Phys. 75 (1981) 4897.